

La conductivité thermique comme sonde pour les états exotiques des matériaux quantiques

par

Patrick Bourgeois-Hope

Thèse présentée au département de physique
en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 19 avril 2021

Le 19 avril 2021

le jury a accepté la thèse de Monsieur Patrick Bourgeois-Hope dans sa version finale.

Membres du jury

Prof. Michel Pioro-Ladrière
Président-rapporteur
Département de physique

Prof. Louis Taillefer
Directeur de recherche
Département de physique

Prof. Ion Garate
Évaluateur interne
Département de physique

Jean-Pascal Brison
Évaluateur externe
PHELIQS, Université Grenoble Alpes

À mes parents

Tu nous manques papa

Sommaire

Dans les travaux décrits à l'intérieur de cette thèse, la mesure de la conductivité thermique à très basse température a été utilisée comme sonde pour étudier des matériaux quantiques. Cinq projets se penchant sur différentes classes de matériaux sont détaillés.

La première étude porte sur le cuprate supraconducteur LSCO et l'effet de l'onde de densité de spin qui y habite sur le transport thermique. Une chute de la conductivité thermique électronique est observée lorsqu'un champ suffisamment fort pour induire l'onde de densité de spin est appliqué. Ceci indique que l'onde de densité de spin qui existe à l'intérieur de la phase pseudogap nuit au transport des quasiparticules électroniques et que c'est elle, et non la phase pseudogap, qui cause les remontées dans la résistivité électrique bien connues dans les cuprates.

Un deuxième projet dédié au ruthénate de strontium Sr_2RuO_4 , un supraconducteur non conventionnel, a trouvé une conductivité thermique tout à fait typique d'un gap supraconducteur ayant une symétrie *d-wave*. Ce résultat va à l'encontre de la notion qui était très répandue jusqu'à tout récemment que ce matériau a une symétrie *p-wave* beaucoup plus exotique.

Deux études similaires se sont penchées sur deux matériaux ayant potentiellement un état de liquide de spin quantique : le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ et le herbertsmithite. Dans les deux cas, aucune signature claire de la présence d'excitations exotiques nommées spinons n'a été observée. Pour le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, ce résultat vient réfuter un résultat très cité paru dans Science qui supportait la présence de ces excitations de spin. Les deux matériaux ont une conductivité thermique dominée par des phonons qui sont fortement diffusés, probablement par des excitations de spin.

Le cinquième projet décrit porte sur le métal étrange FeCrAs. Sa conductivité thermique n'a pas permis de supporter l'idée qu'un état de liquide de spin pourrait être présent dans ce matériau. Elle a toutefois révélé ce qui semble être une transition magnétique qui n'a pas encore été documentée, mais qui est potentiellement liée à certains phénomènes déjà recensés dans ce matériau.

Remerciements

Le long document dont vous venez tout juste d’entamer la lecture marque la fin de quatre années de doctorat et de sept années d’études graduées. Le parcours qui arrive à sa fin a certes été focalisé sur ma formation scientifique, mais ce serait avec regret que je regarderais ce parcours si toutes ces années ne m’avaient apporté que des connaissances scientifiques et des diplômes. J’ai cependant eu la chance d’évoluer dans un milieu, et en compagnie de collègues, qui m’ont permis de grandir non seulement en tant que scientifique, mais aussi en tant que personne. Puisque les nombreuses pages qui suivront laisseront peu de place pour le côté humain de cette aventure, je profite de cette petite section pour mentionner ceux et celles qui ont croisé mon chemin lors de mon passage à l’Université de Sherbrooke.

Je n’ai d’autre choix que de débiter par celui qui m’a fait une place à Sherbrooke et qui m’a donné la chance de me lancer sur mon parcours : mon superviseur Louis Taillefer. C’est une chance énorme d’avoir eu un superviseur non seulement passionné, mais qui parvient aussi à aisément répandre sa passion. Louis sait toujours comment distiller et valoriser l’essentiel d’un résultat scientifique et de le faire apprécier par tous. Cela m’a permis de mieux apprécier mes propres résultats et de grandement améliorer la façon dont je les communique. Je remercie Louis pour tous les projets intéressants et les opportunités qu’il m’a proposés. Je tiens aussi à souligner la grande humanité avec laquelle il gère son groupe et sa science.

Je continue selon un ordre plus ou moins chronologique et aucunement représentatif de l’importance de ceux et celles qui sont nommés.

Merci à Makariy et à Jean-Philippe pour leur accueil lors de mes premières semaines dans le groupe Taillefer. Ce sont eux qui m’ont fait connaître le bon vieux frigo à dilution qui fut mon partenaire jusqu’à la fin. Je remercie ensuite Fazel d’avoir pris la relève par la suite, étant mon mentor pendant quelques années en tant que chef de la faction rebelle du groupe qui étudiait les supraconducteurs à base de fer alors que les cuprates détenaient le trône. Son optimisme, son énergie et le dévouement avec lequel il aide les étudiants ont été capitaux pour la progression de ma maîtrise.

Je remercie Nicolas de toujours m'avoir épaulé à tous les niveaux, du laboratoire jusqu'à la rédaction. Son expérience est précieuse au groupe et je suis chanceux d'avoir pu en bénéficier.

Du côté technique, merci à Simon pour tous les efforts qu'il fait afin de nous donner un labo où tout roule (habituellement) bien. Je crois que j'ai un nombre raisonnable d'excuses à faire pour du matériel brisé considérant toutes les années. Merci aussi à Jacques, que j'ai côtoyé trop brièvement, pour ses contributions dans nos laboratoires.

Merci à Sven d'avoir été un collègue si humble, malgré son expérience. J'avais bien souvent l'impression que nous apprenions ensemble, alors que c'est certainement moi qui en avait le plus à apprendre. Je le remercie pour sa collaboration en laboratoire, pour ce qu'il m'a appris et pour avoir été un collègue de bureau presque trop plaisant.

Ayant terminé de discuter des Français plaisants, je passe à Gaël et Adrien. Méfiez-vous d'eux si ce genre de blague vous échappe. Outre l'humour particulier (dont les subtilités deviennent plus faciles à apprécier avec le temps), ces deux postdocs ont fait d'énormes contributions au groupe au fil des années. Leurs impressionnantes connaissances techniques dépassent de peu leur excellente intuition physique. Je les remercie pour toutes les discussions fructueuses et pour les échanges culturels amicalement hostiles.

Merci à Francis pour sa collaboration ces quelques dernières années. J'ai bien apprécié la complémentarité de nos façons de travailler et d'avoir un autre coureur (rapide en plus!) dans les parages.

Je remercie ma collègue Marie-Eve d'avoir été une force de la nature. N'ayant pas eu la chance de travailler avec elle en laboratoire, je n'ai que des preuves indirectes pour affirmer hors de tout doute qu'elle est une excellente physicienne. C'est cependant tout ce qu'elle a fait (et continue de faire) en dehors de la physique qui suscite mon admiration et qui m'a le plus marqué. Mon implication dans le Comité Diversité et dans le Q2, qui m'ont tant apporté, est entièrement, à 100%, le résultat de l'avoir suivie dans ces initiatives. Je la félicite pour la grande variété de ses réussites et je me considère chanceux d'avoir pu croiser son chemin.

Je remercie Maude pour l'énergie positive qu'elle a amenée au groupe et pour la valeur qu'elle accorde à mes opinions sur les desserts. J'ai de très bons souvenirs de notre semaine en conférence à Los Angeles et des bons repas partagés (c'est presque comme si la nourriture était un thème).

Merci aussi à tous les autres étudiants et postdocs qui sont passés par le groupe Taillefer au cours de mon propre séjour. Vous avez tous apporté quelque chose de positif bien à vous au groupe et je suis heureux d'avoir pu vous connaître. Merci à Olivier, Sophie, Elena, Marcin, Alexandre J.-F., Alexandre O., Clément C., Clément G., Bastien M., Bastien L. (en toute honnêteté, je soupçonne

moi-même le complot), Arezoo, Amir, Anaëlle, Étienne, Steven et Jordan. Merci aussi aux nombreux stagiaires que j'ai côtoyés, qui ont ajouté une belle dynamique au groupe.

Merci au personnel de soutien du département de physique. Notamment au Cryoteam qui nourrit notre dépendance à l'hélium liquide et au secrétariat qui est notre dernière ligne de défense contre le chaos et l'anarchie.

Merci aux membres du comité Q2 avec qui je me suis lancé dans quelque chose de nouveau et de très formateur.

Un gros merci aux membres du Comité Diversité. Ce sont toutes de fondamentalement très bonnes personnes et j'ai gagné beaucoup juste à pouvoir les côtoyer davantage. J'ai beaucoup appris d'elles et j'ai pu découvrir une appréciation pour un genre de projets et d'initiatives dans lesquels je ne me serais probablement jamais impliqué autrement.

J'arrive maintenant à ceux et celles qui sont venus avant mon initiation à la physique, car la vie en dehors de la physique (eh oui, il y a une vie en dehors de la physique) est parfois ce qui rend la physique possible.

J'en dois beaucoup à mes amis qui sont toujours là sans être là. La distance, les études et le travail (la vie, quoi) ont fait en sorte que les retrouvailles sont rares, mais je peux toujours compter sur le fait que le temps n'a pas malmené nos amitiés. Merci à Jason et Paul, mes complices de longue date et colocataires par moments, d'avoir beaucoup grandi et très peu changé. Merci aussi à Sam, Jan et Olivier, les autres parties prenantes de nos conspirations nationales et internationales, pour tous les bons souvenirs qui sont toujours avec moi. Merci à Jasmin de me faire oublier que je n'ai pas de frère. Merci à Anne-Catherine de m'avoir donné une mauvaise raison d'obtenir un doctorat. Un Ph.D. pour un M.D. plus une spécialisation : nous sommes quittes maintenant ?

Du côté de la famille, j'ai toujours eu droit à un support abondant à toutes les étapes de ma vie et j'en suis très reconnaissant. Je remercie particulièrement mes grands-parents paternels qui ont été comme une deuxième paire de parents pour moi. Ce qui a commencé avec l'atelier à bois de mon grand-père et les travaux scolaires avec ma grand-mère s'est terminé avec un laboratoire de physique et la rédaction d'une thèse. Ils ont joué un beau rôle dans mon parcours et j'aurais voulu qu'ils en voient la fin. Je remercie aussi ma tante Kathy d'avoir été là à tous les moments importants de ma vie.

À mes parents, je dois tout. Il n'y a pas un seul de mes accomplissements dans lequel ils ne m'ont pas supporté ou pour lequel je ne leur suis pas redevable. Mes études, en particulier, ont depuis toujours été une grande source de fierté pour eux. Je partage mon succès avec eux et je leur dédie cette thèse. Il m'est impossible d'exprimer à quel point ces mots sont insuffisants ou à

quel point il est injuste qu'ils arriveront un an trop tard pour que mon père puisse les lire. Sachez simplement qu'il y a beaucoup de vous dans tout ce que je fais et tout ce que je suis et que je vous aime beaucoup.

Pour terminer, je remercie profondément quelqu'un qui a contribué de manière démesurée à ma vie considérant le peu de temps qu'elle y a une place. Malgré le nombre (lui aussi démesuré) de rudes épreuves que nous avons vécues ensemble ces deux dernières années, j'ai rarement trouvé moyen de voir la vie avec autre chose que de l'optimisme depuis qu'elle est à mes côtés. Si j'ai la motivation nécessaire pour terminer cette étape de ma vie et plein d'espoir pour la prochaine, c'est parce que je sais que cette dernière sera amorcée avec elle. Merci pour tout Yona, ma belle française. Je t'aime.

Table des matières

Sommaire	ii
Introduction	1
1 Concepts de base de la conductivité thermique	4
1.1 La conductivité thermique	4
1.1.1 La conductivité thermique fermionique	6
1.1.2 La conductivité thermique phononique	7
1.2 La loi de Wiedemann-Franz	9
1.3 Un obstacle potentiel - Le découplage des porteurs de chaleur	11
2 Méthodes expérimentales	14
2.1 Préparation des échantillons	14
2.1.1 Configuration des contacts	14
2.1.2 Types de contacts utilisés	16
2.2 Montage expérimental	18
2.2.1 Description du montage	18
2.2.2 Précautions contre les pertes de chaleur	19
2.3 Déroulement des mesures	21
2.3.1 Calibration des thermomètres	22
2.4 Systèmes de mesure utilisés	23
2.4.1 Conductivité thermique	23
2.4.2 Résistivité électrique	24
2.4.3 Microscopie électronique à balayage	24
3 Effet d'un ordre magnétique sur le transport dans les cuprates supraconducteurs	25
3.1 Revue de la littérature	26
3.1.1 Les cuprates supraconducteurs	26
3.1.2 La phase pseudogap	30

3.2	Résultats	38
3.2.1	Les échantillons	38
3.2.2	Conductivité thermique	40
3.3	Discussion	43
3.3.1	Onde de densité de spin activée par le champ	43
3.3.2	Étendue de l'onde de densité de spin	44
3.3.3	Pseudogap et ODS	46
3.4	Conclusion du projet	49
4	Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur du ruthénate de strontium	50
4.1	Revue de la littérature	51
4.1.1	Découverte et propriétés fondamentales du Sr_2RuO_4	51
4.1.2	Un état supraconducteur exotique?	55
4.1.3	Un gap nodal?	57
4.2	Résultats	60
4.2.1	Transport thermique dans le plan à champ nul	60
4.2.2	Transport thermique hors-plan à champ nul	62
4.2.3	Dépendance en champ du transport thermique	65
4.3	Discussion et avancées récentes	68
4.4	Conclusion du projet	72
5	Excitations de spin mobiles dans les liquides de spin quantiques	73
5.1	Introduction aux liquides de spin	74
5.1.1	Qu'est-ce qu'un liquide de spin?	74
5.1.2	La quasiparticule d'intérêt : le spinon	77
5.1.3	Différents types de liquides de spin quantiques	78
5.2	Revue de la littérature	79
5.2.1	$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$	79
5.2.2	Herbertsmithite	81
5.3	Résultats	83
5.3.1	$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$	83
5.3.2	Herbertsmithite	87
5.4	Discussion	89
5.4.1	Conductivité thermique phononique	89
5.4.2	Capacité à observer la conductivité thermique des spinons	94
5.4.3	$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ - Incompatibilité avec les résultats antérieurs	96
5.4.4	Herbertsmithite - Compatibilité potentielle avec un modèle de Dirac	102
5.5	Conclusion du projet	104

6	Loi de Wiedemann-Franz dans le métal étrange FeCrAs	105
6.1	Revue de la littérature	106
6.1.1	Le FeCrAs	106
6.2	Résultats	109
6.2.1	Loi de Wiedemann-Franz	109
6.2.2	Dépendance en champ magnétique	111
6.3	Discussion	113
6.3.1	Conductivité thermique phononique : une transition magnétique?	113
6.3.2	Un verre de spin?	115
6.4	Conclusion du projet	116
	Conclusion	116
A	Figures supplémentaires pour le Chap. 3	119
A.1	LSCO $p = 0.13$	119
A.2	LSCO $p = 0.136$	121
A.3	LSCO $p = 0.143$	123
A.4	LSCO $p = 0.18$	126
	Bibliographie	126

Liste des tableaux

5.1	Liste des échantillons de dmit-131 mesurés	84
A.1	Paramètres des <i>fits</i> pour l'échantillon LSCO $p = 0.13$	119
A.2	Paramètres des <i>fits</i> pour l'échantillon LSCO $p = 0.136$	121
A.3	Paramètres des <i>fits</i> pour l'échantillon LSCO $p = 0.143$	123
A.4	Paramètres des <i>fits</i> pour l'échantillon LSCO $p = 0.18$	126

Table des figures

1.1	Schéma des différents canaux de conduction thermique	11
1.2	Exemple de chute de la conductivité thermique due à un découplage électron-phonon	13
2.1	Configuration des contacts sur un échantillon	15
2.2	Exemples d'échantillons mesurés	17
2.3	Schéma du montage expérimental	18
2.4	Montage expérimental	20
2.5	Procédure de calibration des thermomètres	23
3.1	Structure cristalline des cuprates supraconducteurs dopés en trous	27
3.2	Exemples de symétries de gaps supraconducteurs	28
3.3	Diagramme de phase des cuprates dopés en trous	29
3.4	Première détection du pseudogap en RMN	31
3.5	Détection du pseudogap dans le Nd-LSCO par des mesures d'ARPES	32
3.6	Remontées de la résistivité électrique dans le LSCO	33
3.7	Saturation de la résistivité à $T \rightarrow 0$ dans la phase pseudogap	34
3.8	Loi de Wiedemann-Franz respectée dans la phase pseudogap	35
3.9	Chute de la densité de porteurs en entrant dans le pseudogap	35
3.10	Remontées de la résistivité limitées aux très bas dopages dans le YBCO	36
3.11	Onde de densité de spin activée par le champ dans le LSCO	37
3.12	Diagrammes de phase et résistivité du LSCO	39
3.13	Dépendance en température de la conductivité thermique du LSCO	41
3.14	Dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique du LSCO	42
3.15	Étendue de l'ODS sous champ magnétique intense dans le LSCO	45
3.16	Séparation des effets de la phase pseudogap et de l'ODS sur le transport électronique	48
4.1	Structure cristalline du Sr_2RuO_4	51
4.2	Anisotropie de la résistivité électrique du Sr_2RuO_4	53
4.3	Surface de Fermi du Sr_2RuO_4	53

4.4	Dépendance de la température critique du Sr_2RuO_4 sur la quantité d'impuretés . . .	54
4.5	Déplacement de Knight dans le Sr_2RuO_4 - Premiers résultats	55
4.6	Temps de relaxation des muons dans le Sr_2RuO_4	56
4.7	Exemples de lignes de noeuds horizontales et verticales dans un gap supraconducteur	58
4.8	Conductivité thermique universelle dans le Sr_2RuO_4	59
4.9	Conductivité thermique axe a du Sr_2RuO_4	61
4.10	Conductivité thermique hors-plan du Sr_2RuO_4	63
4.11	Dépendance en champ du transport thermique dans le plan et hors-plan	67
4.12	Dépendance en champ du transport thermique hors-plan - champ parallèle	68
4.13	Déplacement de Knight dans le Sr_2RuO_4 - Nouveaux résultats	69
4.14	Séparation de la supraconductivité et du magnétisme spontané dans le Sr_2RuO_4 . .	70
4.15	Gap supraconducteur du Sr_2RuO_4 mesuré par l'interférence de quasiparticules . . .	71
5.1	Frustration magnétique sur un réseau triangulaire	75
5.2	Le réseau kagomé	75
5.3	Modèle RVB	76
5.4	Spinon selon le modèle RVB	77
5.5	Structure cristalline du dmit-131	79
5.6	Chaleur spécifique du dmit-131	80
5.7	Conductivité thermique du dmit-131 - Résultat antérieur	81
5.8	Structure cristalline du herbertsmithite	82
5.9	Chaleur spécifique du herbertsmithite	83
5.10	Conductivité thermique du dmit-131	85
5.11	Conductivité thermique du dmit-131 - <i>fit</i> des données	87
5.12	Conductivité thermique du herbertsmithite	88
5.13	Conductivité thermique du herbertsmithite - <i>fits</i> et dépendance en champ	89
5.14	Conductivité thermique phononique dans la limite balistique - dmit-131	90
5.15	Dépendance en champ magnétique de la diffusion des phonons dans le dmit-131 . .	91
5.16	Conductivité thermique de différents candidats de liquide de spin quantique	92
5.17	Source de diffusion pour les phonons dans le dmit-131	93
5.18	Découplage phonon-magnon dans le Nd_2CuO_4	96
5.19	Conductivité thermique du dmit-131 - Résultats antérieurs non reproduits	97
5.20	Conductivité thermique du dmit-131 - Résultats contemporains en accord	98
5.21	Conductivité thermique du dmit-131 - Bons et mauvais échantillons?	99
5.22	Microscopie électronique à balayage d'un échantillon de dmit-131	100
5.23	Conductivité thermique du dmit-131 - Comparaison avec un supraconducteur orga- nique	101

5.24	Conductivité thermique du herbertsmithite - Possibilité d'une contribution venant de spinons	103
6.1	Structure cristalline du FeCrAs	107
6.2	Chaleur spécifique du FeCrAs	107
6.3	Résistivité électrique du FeCrAs - littérature	108
6.4	Conductivité thermique du FeCrAs	110
6.5	Résistivité électrique du FeCrAs	111
6.6	Dépendance en champ de la conductivité thermique du FeCrAs	112
6.7	Dépendance en champ des paramètres de <i>fit</i>	113
6.8	Dépendance en champ de la conductivité thermique du RuCl ₃	115
A.1	Conductivité thermique du LSCO $p = 0.13$ sous différents champs magnétiques . . .	120
A.2	Conductivité thermique du LSCO $p = 0.136$ sous différents champs magnétiques - 1	121
A.3	Conductivité thermique du LSCO $p = 0.136$ sous différents champs magnétiques - 2	122
A.4	Conductivité thermique du LSCO $p = 0.143$ sous différents champs magnétiques - 1	124
A.5	Conductivité thermique du LSCO $p = 0.143$ sous différents champs magnétiques - 2	125
A.6	Conductivité thermique du LSCO $p = 0.18$ sous différents champs magnétiques . .	127

Introduction

Le cours de l'histoire humaine a toujours été intimement lié à la progression de nos technologies. Bien des moments qui ont marqué l'histoire ont soit été engendrés par des découvertes technologiques, soit eux-mêmes engendré des découvertes majeures. La création de nouveaux outils ouvre des voies, souvent invisibles avant de connaître les moyens de les naviguer, et redirige la société le long d'un nouveau chemin.

Outre la créativité, l'élément le plus fondamental qui détermine la qualité des outils qu'il nous est possible d'élaborer est la nature des matériaux qui sont à notre disposition. La pierre, le bronze et le fer ont tous été à la base de nos technologies à leur époque et l'histoire se souvient de ces âges par le nom des matériaux qui les ont définis. Bien que l'acier et le silicium n'aient pas eu le même honneur, nous leur devons la révolution industrielle et le début de l'ère numérique.

Cette dernière période, dans laquelle nous vivons présentement, se distingue des autres par le fait que ce soit principalement l'amélioration des propriétés électriques, plutôt que mécaniques, de nos matériaux qui permet la plus grande innovation. Ce changement de paradigme a révolutionné la façon dont l'humanité interagit avec sa technologie et a profondément marqué la société.

Malgré tout ce progrès, il y a de bonnes raisons de croire que nous sommes déjà à l'aube d'une autre révolution. Notre consommation énergétique atteint maintenant le point où les méthodes habituelles de génération, de transport et de stockage d'énergie ne semblent pas pouvoir supporter nos habitudes pour bien longtemps de plus. L'informatique classique approche aussi sa limite, les transistors pouvant difficilement devenir plus petits sans rencontrer des problèmes fondamentaux imposés par la mécanique quantique. Les améliorations marginales des propriétés électriques de nos matériaux étant limitées dans leurs effets, la solution devra venir d'ailleurs.

Bien qu'un obstacle dans certains cas et une source de complications pour certains, la mécanique quantique offre une façon de voir les matériaux à l'état solide différemment et, surtout, d'y voir un éventail de nouvelles possibilités. Les matériaux dits quantiques qui émergent depuis environ un siècle ont des propriétés qui n'auraient pu être imaginées avant d'être observées et qui seraient

totalement incompréhensibles sans avoir la mécanique quantique à notre disposition pour les décrire. D'autres matériaux quantiques n'existent présentement que dans des modèles théoriques, mais ils parviennent tout de même à capter l'attention en raison des multiples portes qui s'ouvriraient s'ils parvenaient à se concrétiser. Les supraconducteurs, malgré leur faible applicabilité, commencent déjà à montrer la façon dont ils peuvent changer comment nous utilisons l'électricité. Les informaticiens quantiques se penchent déjà sur des infrastructures permettant le calcul quantique à l'aide de fermions de Majorana, en attendant que le bon matériau leur livre l'élément clé. La prochaine révolution est en marche, et elle est quantique.

On trouve plusieurs classes de matériaux sous le chapeau des matériaux quantiques. Un thème commun parmi ces classes est l'émergence. Les phénomènes émergents sont des phénomènes qui sont dus à la collectivité des particules présentes dans un matériau donné. Ces phénomènes sont impossibles à comprendre en considérant les propriétés et le comportement d'une particule seule. Dans les bonnes conditions, les particules adoptent un comportement collectif unique qui confère des propriétés très particulières au matériau, propriétés qui n'auraient pu être prédites sans la mécanique quantique. Dans certains cas, l'émergence donne lieu à des propriétés macroscopiques intéressantes comme la résistance électrique nulle et la lévitation magnétique dans un supraconducteur. Dans d'autres cas, l'intérêt est plus microscopique car de quasiparticules exotiques qui ne pourraient exister ailleurs sont créées dans un système à l'état solide.

Les projets de doctorat décrits dans cette thèse sont unis par deux thèmes : les matériaux quantiques et les mesures de conductivité thermique dans la limite de la température nulle. Les mesures de transport thermique à très basse température sont une excellente sonde pour les matériaux quantiques puisqu'elles fournissent beaucoup d'information sur les différentes excitations et quasiparticules pouvant exister dans un matériau. Elles renseignent sur la nature des porteurs de chaleur, sur leur mobilité et sur leurs interactions avec les autres constituants du système à l'étude. Cette thèse décrit comment cette sonde a été utilisée pour étudier cinq matériaux appartenant à différentes classes de matériaux quantiques.

Le premier chapitre présente les concepts de base de la conductivité thermique, permettant de comprendre ce qui la détermine et comment les résultats seront analysés.

Le deuxième chapitre décrit le montage expérimental ainsi que la procédure avec lesquels les mesures de conductivité thermique sont effectuées.

Le troisième chapitre présente un projet qui avait pour but d'étudier comment l'onde de densité de spin présente dans le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs affecte le transport thermique et de voir si un effet attribué à la phase pseudogap serait plutôt en partie dû à cet ordre magnétique. Le cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ a été mesuré à plusieurs dopages et en fonction du champ

magnétique, permettant de comparer la situation avec et sans onde de densité de spin et ainsi déterminer son effet.

Le quatrième chapitre se penche sur le ruthénate de strontium Sr_2RuO_4 supraconducteur, matériau dont la symétrie du gap supraconducteur a fait l'objet de beaucoup de spéculation et de débat. Sa conductivité thermique a été mesurée dans les plans supraconducteurs et hors de ces plans, permettant de clarifier la structure 3D du gap de réduire le nombre de symétries qui seraient admissibles pour ce matériau.

Le cinquième chapitre résume deux projets portant sur des candidats de liquides de spin quantiques : le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ et le herbertsmithite. L'état de liquide de spin devrait impliquer la présence d'une excitation exotique nommée spinon. Celle-ci, si présente et mobile, devrait conduire la chaleur et être observable à travers sa contribution au transport thermique, d'où l'intérêt d'étudier ces matériaux.

Le sixième et dernier chapitre décrit un bref projet portant sur le FeCrAs , un matériau quelque peu étrange avec des propriétés à la fois métalliques et non métalliques. Le magnétisme, et même un état de liquide de spin, ont été suggérés comme explications pour expliquer ce comportement. La conductivité thermique a permis de se pencher sur cette question et aussi d'investiguer l'effet d'un champ magnétique sur le transport.

Concepts de base de la conductivité thermique

Ce chapitre introduit les notions de base nécessaires pour comprendre l'outil principal utilisé dans cette thèse, soit la mesure de la conductivité thermique à très basse température des matériaux quantiques. Les principaux mécanismes de conduction de chaleur sont présentés pour montrer le type d'information auquel cette technique peut accéder et faciliter l'interprétation des résultats qui seront présentés plus loin.

1.1 La conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau est sa capacité à laisser circuler la chaleur. Lorsqu'il existe une différence de température entre différentes régions d'un solide, un courant de chaleur se forme allant des régions chaudes vers les régions froides. L'amplitude de ce courant est déterminée par la grandeur de la différence en température et par la conductivité thermique du matériau en question.

Mathématiquement, la densité de courant de chaleur J_Q qui existe dans le volume d'un solide est donnée par l'équation

$$J_Q = -\kappa \nabla T$$

$$\begin{bmatrix} J_{Qx} \\ J_{Qy} \\ J_{Qz} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} & \kappa_{xz} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} & \kappa_{yz} \\ \kappa_{zx} & \kappa_{zy} & \kappa_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial T}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

où κ est le tenseur de conductivité thermique du matériau et ∇T est le gradient de température présent.

Il est plus simple de se placer dans un système de référence où le courant de chaleur est dirigé le long d'un axe, de manière que $J_Q = (J_{Qx}, 0, 0)$. Même sous champ magnétique ou en présence de physique exotique, les composantes du tenseur de conductivité thermique transverses au courant sont toujours de loin inférieures à la composante longitudinale ($\kappa_{xx} \gg \kappa_{xy}, \kappa_{xz}$) et elles peuvent être négligées. Ainsi, une seule composante du tenseur de conductivité doit être prise en compte et l'Éq. 1.1 devient simplement

$$J_{Qx} = -\kappa_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} . \quad (1.2)$$

Concrètement, la composante longitudinale du gradient thermique $\frac{\partial T}{\partial x}$ représente la différence de température ΔT qui est mesurée entre les deux extrémités d'un échantillon de longueur l (en supposant que le gradient est uniforme dans l'espace). La densité de courant longitudinale J_{Qx} , elle, est le résultat d'un courant thermique \dot{Q} traversant la section transverse wt de l'échantillon, w et t étant respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon. L'Éq. 1.2 peut donc s'écrire comme

$$\frac{\dot{Q}}{wt} = \kappa_{xx} \frac{\Delta T}{l}$$

$$\kappa_{xx} = \frac{1}{\alpha} \frac{\dot{Q}}{\Delta T} . \quad (1.3)$$

Cette dernière équation donne une définition plus expérimentale de la conductivité thermique. Les dimensions de l'échantillon sont regroupées dans un seul facteur géométrique $\alpha = \frac{wt}{l}$ et la conductivité est simplement donnée par l'amplitude de la différence de température engendrée par rapport au courant de chaleur appliqué. Puisque les mesures qui font l'objet de cette thèse sont

toutes longitudinales, le texte sera allégé en utilisant simplement κ pour désigner la conductivité thermique et en omettant le mot « longitudinale » à chaque fois que cette dernière est nommée.

Différents porteurs de chaleur peuvent être présents dans un matériau et contribuer au transport de chaleur. Dans les cas les plus simples, les électrons et les phonons vont assurer la conduction. Cependant, des quasiparticules plus exotiques peuvent aussi contribuer au transport thermique si elles sont présentes (et mobiles). La conductivité thermique mesurée expérimentalement donne la somme des conductivités de tous les canaux de conduction présents dans un système, quelle que soit leur origine :

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} + \kappa_{autre} . \quad (1.4)$$

Cependant, les contributions venant des différents porteurs de chaleur se comportent différemment et il est possible de les distinguer les unes des autres.

1.1.1 La conductivité thermique fermionique

Dans le modèle de Sommerfeld[1], la conductivité thermique électronique κ_{el} d'un métal est donnée par le produit de la chaleur spécifique électronique C_{el} , de la vitesse de Fermi v_F et du libre parcours moyen des électrons l_{el} :

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} C_{el} v_F l_{el} . \quad (1.5)$$

Les mesures décrites dans cette thèse ont principalement été effectuées à très basse température, sous 1 K. Dans ce régime, le modèle de Sommerfeld a permis de correctement prédire la dépendance linéaire en température de la chaleur spécifique électronique, qui est donnée par l'équation

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} N(E_F) k_B^2 T \quad (1.6)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi et k_B est la constante de Boltzmann. À très basse température, le libre parcours moyen peut être considéré indépendant de la température. La seule dépendance en température venant de la chaleur spécifique, la conductivité thermique électronique est donc elle aussi linéaire en température :

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2}{9} N(E_F) v_F l_{el} k_B^2 T . \quad (1.7)$$

Bien qu'initialement obtenu en considérant le transport des électrons dans les métaux conventionnels, ce résultat est valide pour tous types de fermions mobiles pouvant être présents dans un matériau puisqu'il repose sur la statistique de Fermi-Dirac utilisée par le modèle de Sommerfeld.

Afin d'isoler la contribution fermionique à la conductivité thermique, il est pratique de tracer celle-ci comme κ/T en fonction de T . De cette façon, le terme linéaire fermionique devient un terme constant et il correspond tout simplement à l'ordonnée à l'origine de la courbe. Cette valeur résiduelle de κ/T à $T \rightarrow 0$ est notée κ_0/T et elle est parfois appelée le terme résiduel linéaire de la conductivité thermique. Ce terme est nécessairement toujours non nul dans les métaux et il est généralement nul dans les isolants. Cependant, un isolant étant l'hôte de quasiparticules exotiques pourrait avoir un κ_0/T fini, ce qui serait une indication très claire qu'une physique assez particulière est en jeu.

La mesure de la conductivité à très basse température d'un matériau est donc un bon moyen de vérifier directement la présence de quasiparticules fermioniques mobiles et leur capacité à se déplacer. Si plusieurs espèces fermioniques contribuent au transport thermique, ces contributions sont toutes regroupées dans κ_0/T . Comme il sera expliqué dans la prochaine section, il est toutefois possible de déduire l'amplitude de la contribution venant des électrons.

1.1.2 La conductivité thermique phononique

À la base, la conductivité thermique κ_{ph} des phonons est donnée par la même formule cinétique que dans le cas fermionique

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (1.8)$$

où C_{ph} est maintenant la chaleur spécifique phononique, v_{ph} la vitesse du son et l_{ph} le libre parcours moyen des phonons. Selon le modèle de Debye, la chaleur spécifique des phonons à basse température est donnée par[1]

$$C_{ph} = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4}{(\hbar v_{ph})^3} T^3 . \quad (1.9)$$

Il s'agit ici des phonons acoustiques, la contribution des phonons optiques étant négligeable à très basse température. Ainsi, la conductivité thermique phononique devient

$$\kappa_{ph} = \frac{2\pi^2}{15} \frac{l_{ph} k_B^4}{\hbar^3 v_{ph}^2} T^3 . \quad (1.10)$$

La dépendance en température est donc cubique s'il s'avère que le libre parcours moyen est indépendant de la température. Ceci est effectivement le cas lorsque les phonons n'interagissent qu'avec les parois de l'échantillon lors de processus de réflexion diffuse. Cependant, lorsque la longueur d'onde des phonons devient plus grande à basse température, les parois d'un échantillon paraissent plus lisses et la réflexion peut devenir spéculaire. Les réflexions spéculaires, elles, confèrent une dépendance en température au libre parcours moyen. Cette dépendance en température fait en sorte que la conductivité thermique des échantillons particulièrement lisses (naturellement ou suite à un polissage poussé) a une dépendance en température en T^α avec $2 \leq \alpha \leq 3$. L'effet a été démontré expérimentalement en mesurant un même cristal deux fois, avant et après un sablage qui rend la surface de l'échantillon plus rugueuse[2].

Le libre parcours moyen des phonons peut aussi acquérir une dépendance en température si les parois de l'échantillon ne sont plus la principale source de diffusion qui détermine le libre parcours moyen des phonons parce qu'il existe une densité importante de diffuseurs dans le matériau étudié. Dans ce cas, le libre parcours moyen n'est plus déterminé par les dimensions de l'échantillon et la dépendance en température de la conductivité thermique phononique est encore une fois entre quadratique et cubique. À titre d'exemple, l'évolution d'un régime vers l'autre peut être observée dans un supraconducteur au fur et à mesure que le champ magnétique externe augmente et que la densité de quasiparticules électroniques excitées croît, augmentant par le fait même le taux de diffusion des phonons[3].

La dépendance en température de la composante phononique de la conductivité thermique étant différente que celle de la composante fermionique, il est simple d'extraire des informations sur les différents types de porteurs de chaleur. Tracée comme κ/T , la conductivité thermique totale d'un matériau aura généralement la forme $\kappa/T = \kappa_0/T + AT^\alpha$ ($1 \leq \alpha \leq 2$), le premier terme reflétant les fermions mobiles (si présents) et le second renseignant sur le comportement des phonons.

Calcul de la conductivité thermique phononique balistique

Un exercice qui est parfois utile est de comparer la conductivité thermique phononique mesurée expérimentalement à celle attendue dans le cas d'une conductivité balistique des phonons, c'est-à-dire lorsque les seuls événements de diffusion sont sur les parois de l'échantillon. Ceci permet de vérifier si les phonons semblent interagir avec quelque quasiparticule dans le matériau étudié. Dans certains cas, le résultat d'une telle vérification peut être facilement anticipé, comme un transport phononique balistique dans un isolant où les électrons sont gappés ou une conductivité

mesurée clairement inférieure à la prédiction dans un métal, où les phonons sont fortement diffusés par les électrons. Par contre, une conductivité thermique phononique significativement inférieure à la prédiction balistique dans un isolant, par exemple, pourrait signaler la présence d'un mécanisme de diffusion plus exotique.

Dans la limite balistique, le libre parcours moyen est déterminé par les dimensions de l'échantillon et il est donné par $l_{ph} = 2\sqrt{wt/\pi}$ [2]. La chaleur spécifique phononique doit aussi être connue pour effectuer le calcul à l'aide de l'Éq. 1.8. Celle-ci étant habituellement donnée par mole (en unités de mJ/mol K), il est nécessaire de l'exprimer par unité de volume (en mJ/m³ K) pour obtenir un résultat dans les unités habituelles de la conductivité thermique (mW/K cm). Pour effectuer la conversion, la chaleur spécifique doit être divisée par le volume molaire $V_m = \frac{N_A}{Z} V_{CU}$ où N_A est le nombre d'Avogadro, Z le nombre de formules chimiques par cellule unité et V_{CU} le volume d'une cellule unité du matériau en question.

Si la vitesse du son requise pour le calcul n'a pas été directement mesurée, la vitesse du son moyenne d'un matériau peut tout de même être calculée en se servant de l'équation qui la lie à la chaleur spécifique :

$$C_{ph} = \frac{2\pi^2 k_B^4}{5 \hbar^3} \left(\frac{T}{v_{ph}} \right)^3 . \quad (1.11)$$

1.2 La loi de Wiedemann-Franz

Dans la limite de la température nulle, les conductivités thermique (κ) et électrique (σ) d'un liquide de Fermi sont liées par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\frac{\kappa_0}{T} = L_0 \sigma_0 \quad (1.12)$$

où $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 24.4 \text{ mW}\mu\Omega/\text{K}^2$ est le nombre de Lorenz. Cette relation stipule que la conduction de chaleur doit être identique (à une constante près) à la conduction de charge.

Pour comprendre pourquoi cela devrait être le cas, il faut premièrement noter qu'à $T \rightarrow 0$ les électrons sont les seuls porteurs de chaleur présents dans un métal conventionnel (la densité de phonon disparaissant dans cette limite). Les électrons étant aussi entièrement responsable du transport de charge, leur habileté à se déplacer détermine donc comment les deux types de conduction ont lieu. Le deuxième élément important est le fait que toutes les collisions sont élastiques

à $T \rightarrow 0$ et que ces procédés affectent de façon égale l'habileté des électrons à acheminer leur charge et leur chaleur. Il s'en suit donc que les conductions de chaleur et de charge, étant assurées par les mêmes porteurs et entravées par les mêmes processus, doivent être équivalentes dans les métaux conventionnels.

La loi de Wiedemann-Franz ne tient cependant pas à plus haute température. D'un côté, d'autres quasiparticules (des phonons, entre autres) sont excitées lorsque la température augmente, ce qui peut générer des porteurs de chaleur qui ne contribuent pas au transport électrique. Ceci a pour effet de rendre la conductivité thermique meilleure que la conductivité électrique. Un autre phénomène qui entre en jeu, et qui a un effet contraire et habituellement plus fort, est l'apparition de processus de diffusion inélastiques à plus haute température. Ceux-ci dégradent le transport thermique beaucoup plus que le transport électrique puisqu'ils viennent soutirer de l'énergie aux électrons. Du côté électrique, les électrons ne peuvent pas perdre la charge qu'ils transportent. Leur seul obstacle est des processus de diffusion qui redirigent leur trajectoire. Du côté thermique, leur tâche est compliquée non seulement par des redirections, mais aussi par la perte potentielle en cours de route de la chaleur qu'ils tentent d'acheminer.

Puisque c'est la résistivité électrique, et non la conductivité, qui est mesurée expérimentalement, il est plus pratique d'exprimer la loi de Wiedemann-Franz en fonction de la résistivité résiduelle à $T \rightarrow 0$, ρ_0 :

$$\frac{\kappa_0}{T} = \frac{L_0}{\rho_0} . \quad (1.13)$$

Cette reformulation est techniquement une approximation puisque l'inversion de la conductivité, une matrice, devrait faire intervenir un déterminant. Cependant, les composantes transverses de la conductivité sont nulles sans champ magnétique et, même sous champ et en présence de l'effet Hall thermique, elles sont bien plus petites que la composante longitudinale qui est d'intérêt. L'approximation est donc adéquate dans toutes les conditions expérimentales qui surviendront dans les projets qui font l'objet de cette thèse.

La loi de Wiedemann-Franz est un outil pratique dans plusieurs scénarios. Si elle est vérifiée, elle permet de confirmer que le matériau en question a un comportement métallique typique et que son transport à $T \rightarrow 0$ est purement de nature électronique. Une violation de cette loi dans la limite de la température nulle indiquerait la présence de quasiparticules exotiques dans le système. La valeur de ρ_0 extrapolée des mesures électriques permet de prédire une valeur κ_0/T venant des électrons, mais, si le κ_0/T réel excédait cette valeur, d'autres porteurs de chaleur (fermioniques) seraient en jeu et l'excédant correspondrait à leur contribution.

1.3 Un obstacle potentiel - Le découplage des porteurs de chaleur

Dans un scénario idéal, la conductivité thermique mesurée expérimentalement devrait ressembler à ce qui a été décrit précédemment. Toutes les quasiparticules mobiles pouvant transporter la chaleur devraient contribuer à la conduction thermique jusqu'à la plus basse température atteinte lors des mesures, permettant d'aisément extraire les composantes fermionique et phononique. Toutefois, les conditions expérimentales peuvent faire en sorte qu'une espèce de porteurs, bien que toujours présente et mobile, cesse de conduire la chaleur à très basse température.

Pour bien saisir l'origine de ce problème potentiel, il est nécessaire de comprendre ce à quoi l'expérience idéale devrait ressembler. La Fig. 1.1 montre un schéma simplifié du circuit thermique formé par un échantillon et les contacts qui lui apportent un courant de chaleur \dot{Q} . Dans cette mise en situation, l'échantillon est pris comme étant un métal conventionnel, dans lequel le transport thermique est assuré par des électrons et des phonons. À l'intérieur de l'échantillon (portion encadrée du schéma), il existe donc deux canaux de conduction parallèles, R_{el} et R_{ph} , représentant ces deux espèces de porteurs de chaleur. La chaleur peut tout de même être échangée entre ces deux systèmes, avec plus ou moins de facilité tout dépendant de la force du couplage entre eux, qui va déterminer R_{el-ph} . Évidemment, l'échange de chaleur entre les électrons et les phonons peut avoir lieu à tout point dans l'échantillon, pas seulement à une extrémité comme le suggère le schéma.

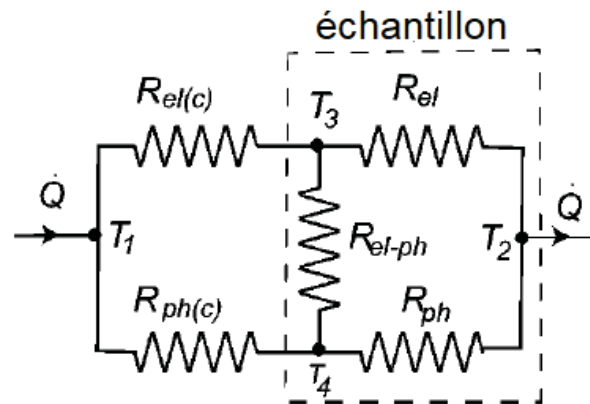


FIGURE 1.1 Schéma représentant le circuit thermique formé par un échantillon et ses contacts. L'échantillon (partie encadrée du circuit) possède deux canaux de conduction parallèles : le canal électronique (R_{el}) et le canal phononique (R_{ph}). Les contacts possèdent aussi ces deux canaux ($R_{el(c)}$ et $R_{ph(c)}$) qui alimentent le canal correspondant de l'échantillon. Cependant, si le contact est isolant et que $R_{el(c)}$ est trop grande, les électrons de l'échantillon dépendent entièrement du couplage électron-phonon (R_{el-ph}) pour recevoir le courant thermique appliqué à l'échantillon. Il se trouve toutefois que celui-ci peut disparaître à très basse température, rendant le canal électronique inactif et ne permettant pas de mesurer sa contribution à la conductivité thermique. Figure adaptée de la Réf. [4].

Pour entrer dans l'échantillon, la chaleur doit passer à travers les contacts posés sur celui-ci qui le relie aux fils extérieurs. Si les contacts sont eux aussi métalliques, la chaleur aura encore une fois deux canaux par lesquels elle peut passer, dénotés par $R_{el(c)}$ et $R_{ph(c)}$. Dans ce scénario idéal où les contacts permettent d'injecter le courant directement dans les systèmes électronique et phononique simultanément, la force du couplage entre ces systèmes importe peu. Même si R_{el-ph} est très élevée, les deux canaux de conduction sont approvisionnés en chaleur et actifs. La conductivité thermique mesurée montrera donc bel et bien deux contributions.

La situation se complique si les contacts ne permettent pas d'injecter un courant de chaleur directement dans chaque canal de conduction. Dans le cas électron-phonon, cela peut survenir quand les contacts ne sont pas métalliques. Un contact mécaniquement solide permettant le transport phononique peut être un isolant électrique s'il existe une couche isolante à la surface de l'échantillon où, tout simplement, si le contact est fait d'une substance isolante. Dans un tel cas, $R_{el(c)} \rightarrow \infty$ et seuls les phonons de l'échantillon reçoivent initialement la chaleur. Si le couplage électron-phonon est tel que R_{el-ph} est suffisamment bas, la chaleur est tout de même aisément transférée aux électrons, qui verront le même gradient thermique que le système phononique. Par contre, si le couplage est trop faible, le système électronique peut ne pas percevoir le plein gradient thermique. Dans ce cas, le canal électronique n'est pas pleinement activé et il ne contribuera qu'une petite fraction de la conductivité attendue, qui ne représente aucunement la densité et la mobilité des électrons présents.

Concrètement, lors de mesures de la conductivité thermique en fonction de la température, le scénario problématique décrit mène à une chute très abrupte de la contribution électronique à la conductivité thermique sous une certaine température $T_{découplage}$. Sous cette température, le couplage entre les électrons et les phonons disparaît rapidement suivant une puissance élevée de la température, de l'ordre de T^4 [3]. Si les électrons dépendent entièrement des phonons pour recevoir le courant de chaleur appliqué, leur habileté à contribuer au transport thermique disparaît au même rythme que leur capacité à se thermaliser aux phonons.

Cet effet a d'abord été étudié dans le cadre des cuprates supraconducteurs [3], dans lesquels des chutes prononcées de la conductivité thermique avaient souvent été observées. Avant d'en avoir l'explication, ces chutes paraissaient très étranges puisqu'il est bien connu que les cuprates possèdent une densité finie de quasiparticules électroniques pouvant porter la chaleur jusqu'à $T \rightarrow 0$. Un terme κ_0/T fini est donc attendu, mais le découplage électron-phonon fait en sorte que, lorsque les contacts ne sont pas assez métalliques, la contribution électronique au transport thermique disparaît à $T \rightarrow 0$, comme le montre la Fig. 1.2.

Bien que seul le cas du découplage électron-phonon ait été discuté, le même problème peut être présent dans tout système où plusieurs espèces de porteurs de chaleur sont présentes. En fait, le risque de rencontrer ce problème est plus élevé pour des porteurs autres que les électrons et les

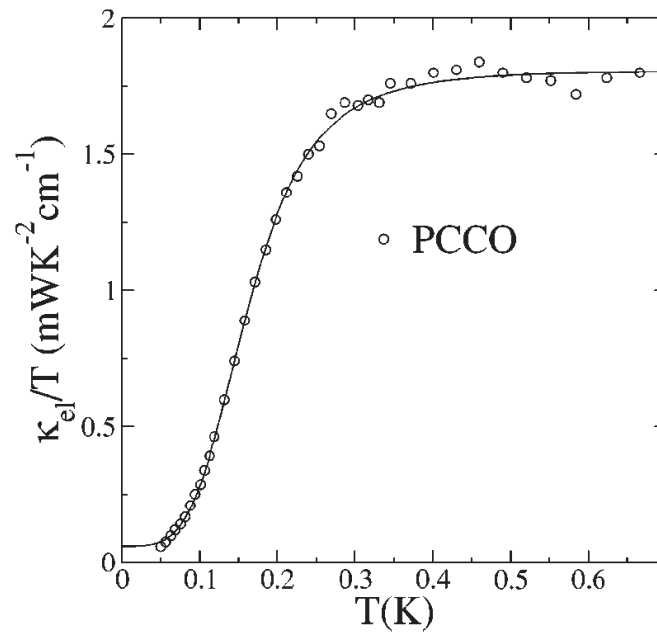


FIGURE 1.2 Exemple d’une chute abrupte de la contribution électronique à la conductivité thermique dans le $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{7-\delta}$ (PCCO) sous une température $T_{\text{découplage}} \simeq 0.4 \text{ K}$ due à une perte du couplage électron-phonon. Figure tirée de la Réf. [3].

phonons puisqu’il est improbable que les contacts utilisés permettent la conduction des mêmes quasiparticules exotiques que l’échantillon étudié.

Méthodes expérimentales

Bien que conceptuellement simples, les mesures de conductivité thermique près du zéro absolu ont tout de même une certaine complexité une fois rendu en laboratoire. Les tailles très limitées des échantillons et de l'espace disponible à l'intérieur d'un réfrigérateur à dilution font de la préparation des échantillons et du montage expérimental une tâche minutieuse. De plus, la chaleur appliquée à un échantillon a plusieurs voies qui lui permettent de s'échapper avant d'avoir traversé l'échantillon en entier, nuisant à la mesure. Ces fuites doivent être comprises et gérées pour assurer la précision des mesures.

Ce chapitre décrit la préparation des échantillons, le montage utilisé pour les mesurer et le déroulement des mesures.

2.1 Préparation des échantillons

2.1.1 Configuration des contacts

Que ce soit pour effectuer des mesures thermiques ou électriques, il est nécessaire d'apposer des contacts sur un échantillon pour le mesurer. Dans les deux cas, un courant (thermique ou électrique) doit être injecté et le gradient (de température ou de potentiel) induit à travers l'échantillon doit être mesuré. Les contacts permettent de fixer des fils d'argent de $25\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre à l'échantillon pour le relier aux appareils qui effectuent ces tâches.

La configuration idéale pour les mesures de transport longitudinales est celle où quatre contacts sont utilisés pour effectuer les mesures. Comme l'illustre la Fig. 2.1, une paire de contacts, placée aux extrémités de l'échantillon, permet d'introduire un courant dans l'échantillon et de l'évacuer. La

seconde paire est placée entre la première paire et permet de mesurer la différence de température ou de potentiel qui s'installe entre deux points le long de l'échantillon une fois qu'un courant circule.

Il serait bien sûr possible d'effectuer ces deux opérations avec une seule paire de contacts en mesurant la température aux deux mêmes points où le courant entre et sort. Cependant, dans une telle configuration, le courant qui circule à travers les contacts fait en sorte qu'un gradient s'installe à travers ceux-ci. Le gradient mesuré est donc celui du système formé par l'échantillon et ses contacts, et non seulement celui de l'échantillon. La mesure est donc faussée. La configuration à quatre contacts n'est pas affectée par ce problème puisqu'aucun courant ne circule à travers les contacts dédiés à mesurer la température ou la différence de potentiel.

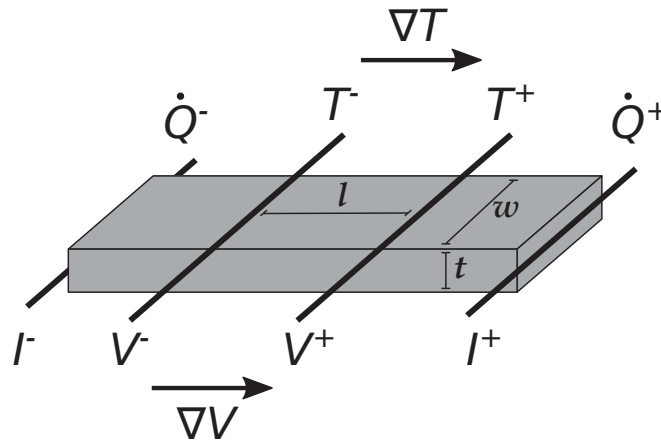


FIGURE 2.1 Configuration selon laquelle les contacts sont posés sur tous les échantillons dont la conductivité thermique ou la résistivité électrique ont été mesurées. Les contacts aux extrémités permettent de faire circuler un courant thermique (\dot{Q}) ou électrique (I) à travers l'échantillon. Les contacts intérieurs servent à déterminer la différence de température ΔT ou de potentiel ΔV existant entre deux points séparés par une longueur connue le long de l'échantillon. La longueur, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon sont données par l , w et t respectivement, la longueur étant déterminée par la distance entre les contacts mesurant le gradient, et non par la longueur totale de l'échantillon. À noter que les mesures thermiques et électriques ne sont jamais effectuées simultanément et que le schéma ne fait qu'illustrer le parallèle entre les deux.

Pour calculer la conductivité thermique $\kappa = \dot{Q} / \alpha \Delta T$, les dimensions de l'échantillon entrent aussi en jeu à travers le facteur géométrique α . Celui-ci est défini comme $\alpha = \frac{wt}{l}$, où w , t et l sont la largeur, l'épaisseur et la longueur de l'échantillon, respectivement, telles que définies sur la Figure 2.1. Tous les échantillons n'étant pas des prismes rectangulaires parfaits, ce sont les dimensions moyennes entre les contacts centraux qui sont utilisées.

Pour évacuer le courant de l'échantillon lors de mesures de conductivité thermique, le fil \dot{Q}^- est habituellement relié à un petit bloc de cuivre qui est plus tard monté sur la sonde servant de bain thermique. Cependant, le fil est parfois omis et l'échantillon est mis en contact avec le bloc de cuivre

en collant son extrémité directement sur le bloc. Ceci à l'avantage de faciliter la thermalisation et de solidifier l'assemblage, ce qui peut-être important pour les gros échantillons ou ceux susceptibles de subir une force lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Malgré ces avantages, cette méthode n'est pas utilisée avec tous les échantillons. Elle est difficile à employer avec des échantillons fragiles ou ayant une trop petite section transverse.

2.1.2 Types de contacts utilisés

Différentes méthodes s'offrent pour poser des contacts sur un échantillon. Plusieurs facteurs peuvent guider le choix de la technique à utiliser pour un matériau donné, comme sa nature (métal ou isolant), ce qu'il peut tolérer chimiquement et physiquement ou à quel point les contacts doivent être permanents

Les échantillons mesurés à travers tous les projets décrits dans cette thèse ont des contacts qui été posés soit par application de laque d'argent, d'époxy d'argent, de pâte de carbone ou de vernis GE, soit par soudure.

La laque d'argent (DuPont 4929N) et la pâte de carbone (DOTITE XC-12) sont des suspensions de particules conductrices qui, en séchant, se solidifient et permettent de fixer des fils d'argent à un échantillon en assurant un bon contact électrique et thermique entre les deux. Elles sont aisément diluées jusqu'à l'obtention de la consistance souhaitée, ce qui facilite l'application. Les mêmes solvants servant à diluer peuvent aussi être employés pour dissoudre et retirer les contacts. Cependant, les échantillons ne doivent pas être sensibles à ces solvants puisqu'une quantité importante est requise pour enlever complètement un contact.

L'époxy d'argent (EpoTek H20E) est aussi une suspension de particules d'argent et elle permet de créer des contacts plus solides, habituellement permanents. Cependant, pour bien se solidifier, elle doit être soumise à une température d'au moins 80 °C, ce qui peut ne pas convenir à certains matériaux. Sa consistance plus épaisse peut aussi compliquer certaines tâches.

Lorsqu'appliquées à des matériaux isolants, les trois techniques plus haut peuvent bénéficier d'un dépôt d'or sur la surface de l'échantillon avant l'application des contacts. L'or diffuse légèrement sous la surface de l'échantillon lorsque chauffé et facilite la création de contacts métalliques sur des matériaux qui pourraient ne pas le permettre autrement.

La soudure est une bonne méthode pour obtenir de bons contacts métalliques sur des métaux qui tolèrent la chaleur. La solidité et la longévité des contacts résultants est difficile à battre. La supraconductivité des alliages habituellement utilisés en soudure est toutefois problématique pour les mesures thermiques puisque les supraconducteurs ne conduisent pas bien la chaleur sous leur

température critique. Un faible champ magnétique (50 mT est habituellement suffisant) doit donc être appliqué pour supprimer la supraconductivité et assurer la fiabilité des mesures.

Si le matériau étudié est un isolant, il n'est pas nécessaire que les contacts utilisés soient métalliques. Un bon conducteur thermique qui est un isolant électrique convient tout à fait dans ce cas puisque les phonons sont les seuls porteurs de chaleur devant être alimentés.

Pour poser des contacts non métalliques, le vernis GE a été utilisé en raison de ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques jusqu'à très basse température. Bien qu'il soit simple à diluer avec de l'éthanol, la consistance idéale est difficile à trouver puisqu'il sèche très rapidement à moins d'être très liquide, ce qui complique l'application contrôlée. La solidité des contacts est suffisante pour la présente application, sans plus, et ils sont enlevés très facilement avec un bain d'éthanol.

La Fig. 2.2 montre deux exemples d'échantillons mesurés. Un premier échantillon, de $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, a été contacté à l'aide de vernis GE et un autre, de FeCrAs , à l'aide de laque d'argent. Dans le cas du second échantillon, seulement trois fils ont été posés sur l'échantillon, le quatrième contact étant fait en collant directement l'échantillon sur le bloc de cuivre qui est par la suite monté sur la sonde et qui sert de drain thermique pour la mesure.

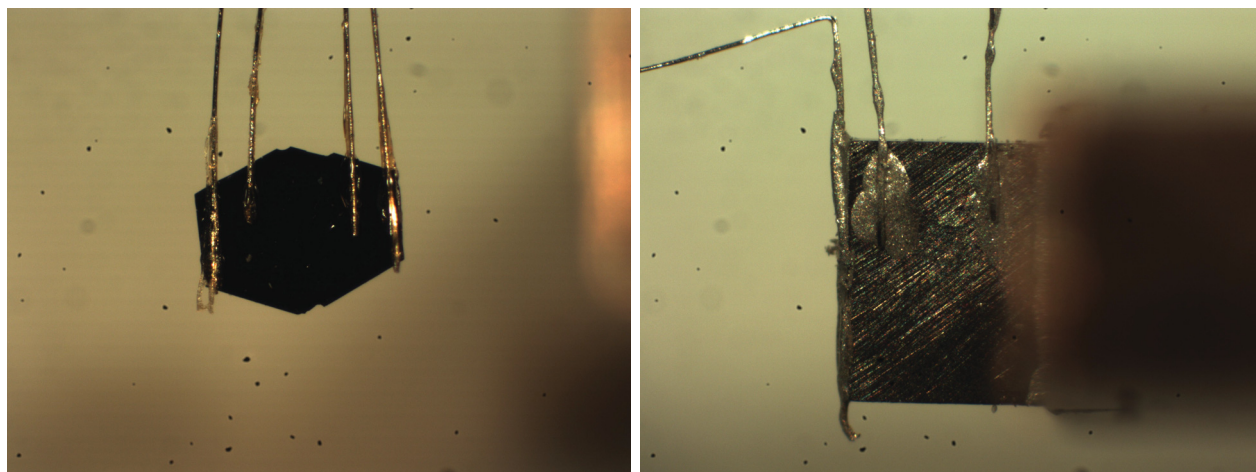


FIGURE 2.2 Deux exemples d'échantillons mesurés. (Gauche) Un échantillon de $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ avec de contacts en vernis GE. (Droite) Un échantillon de FeCrAs avec des contacts en laque d'argent. Le contact servant de drain thermique est fait en collant directement l'échantillon sur le bloc de cuivre (à sa droite), plutôt qu'en le reliant avec un fil.

2.2 Montage expérimental

La sonde qui a été utilisée pour effectuer toutes les mesures de conductivité thermique a été conçue par Samuel René de Cotret, ancien étudiant à la maîtrise du groupe Taillefer[5].

2.2.1 Description du montage

Les mesures de conductivité thermique sont effectuées à l'aide d'une sonde conçue spécifiquement pour être montée sur le réfrigérateur à dilution utilisé. Elle comporte trois montages identiques, chacun permettant de mesurer la conductivité thermique d'un échantillon. La Fig. 2.3 illustre schématiquement les composantes principales d'un montage et comment elles sont reliées à un échantillon.

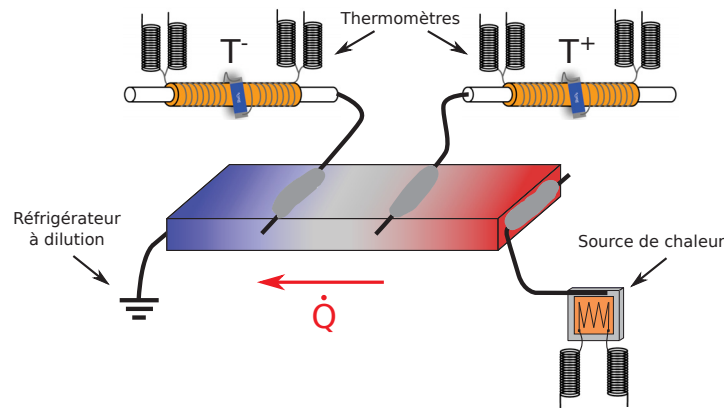


FIGURE 2.3 Schéma du montage expérimental utilisé pour mesurer la conductivité thermique. Le courant thermique est généré en alimentant une résistance connue avec un courant électrique contrôlé. Le gradient thermique est mesuré à l'aide de deux puces de RuO_2 , dont la résistance varie en fonction de la température, qui agissent comme thermomètres.

Pour générer le courant thermique qui doit circuler à travers l'échantillon, une résistance est utilisée comme élément chauffant. Des jauges de contraintes sont une bonne option, car leur résistance varie de manière négligeable en fonction de la température et du champ magnétique. Deux jauges de $5 \text{ k}\Omega$ sont branchées en série pour former une résistance de $10 \text{ k}\Omega$. Lorsque cette résistance est alimentée d'un courant électrique I , elle dissipe une puissance \dot{Q} donnée par la loi de Joule :

$$\dot{Q} = RI^2 . \quad (2.1)$$

Pour pouvoir diriger ce courant thermique vers l'échantillon, les jauges de contraintes sont collées à une feuille d'argent sur laquelle est soudé un fil d'argent de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Ce fil est relié à un des

fils posés aux extrémités de l'échantillon, ce qui permet d'injecter le courant. Pour ensuite évacuer le courant thermique à l'autre extrémité de l'échantillon, cette extrémité est mise en contact thermique avec la sonde, qui est elle-même thermalisée à la chambre de mélange qui contrôle la température du réfrigérateur à dilution. Pour ce faire, le bout froid de l'échantillon est relié à un bloc de cuivre, soit par collage direct, soit par l'intermédiaire d'un fil. Ce bloc est ensuite vissé sur la sonde, elle aussi faite de cuivre. L'échantillon étant relié à une grande masse dont la température est contrôlée, il voit un bain thermique à température constante. Ceci lui permet d'atteindre un état d'équilibre avec gradient thermique stable lorsqu'un courant constant est appliqué.

Le gradient thermique est déterminé en mesurant la température à deux points le long de l'échantillon. La deuxième paire de contacts est reliée à une paire de puces de RuO_2 agissant comme thermomètres. Celles-ci ont été choisies puisque leur résistance varie grandement en fonction de la température à très basse température, augmentant exponentiellement d'environ $1\text{ k}\Omega$ à $5\text{ k}\Omega$ en passant de 4 K à 50 mK . Pour assurer une bonne thermalisation des thermomètres, ceux-ci sont fixés à des fils d'argent de $100\text{ }\mu\text{m}$ et les fils servant à mesurer leur résistance sont enroulés autour de ce gros fil. Une pellicule de polyuréthane est interposée entre les thermomètres et leur fil d'argent pour les découpler électriquement.

2.2.2 Précautions contre les pertes de chaleur

La loi de Joule permet de connaître précisément le courant de chaleur produit par l'élément chauffant ayant une résistance connue alimenté par un courant électrique connu, mais le courant circulant à travers l'échantillon a-t-il nécessairement la même amplitude que le courant généré ? Pour que le courant thermique calculé à l'aide de l'Éq. 2.1 représente réellement le courant auquel l'échantillon est soumis, toute la chaleur doit parcourir la pleine longueur de l'échantillon et être évacuée du système à travers le drain thermique prévu à cet effet. Si une portion de la chaleur générée est perdue avant d'arriver à ce point, la valeur calculée du courant est en fait une surestimation du courant circulant dans l'échantillon. Dans ce cas, la conductivité thermique trouvée $\kappa = \dot{Q}/\alpha\Delta T$ est aussi surestimée.

Pour assurer des résultats quantitativement fiables, les pertes de chaleur lors des mesures doivent être négligeables. Quelques voies potentielles de fuites thermiques doivent donc être prises en compte et limitées autant que possible.

Comme pour la plupart des mesures à très basse température, les mesures de conductivité thermique sont effectuées sous vide pour éviter les échanges thermiques par l'entremise d'un gaz ambiant. Une pompe turbomoléculaire et le cryopompage par les parois de l'enceinte sous vide, qui baigne dans l'hélium liquide, font en sorte que la pression dans le système est de l'ordre de

10^{-6} mbar (mesurée à température ambiante). Ceci représente un vide suffisamment bon pour que les pertes de chaleur à travers un gaz d'échange soient tout à fait négligeables.

Puisque l'intensité du rayonnement d'un objet dépend de sa température, il serait possible de perdre une quantité significative de chaleur par radiation si l'échantillon et la source de chaleur étaient considérablement plus chauds que leur environnement. Pour éviter de se retrouver dans une telle situation, le courant de chaleur appliqué est ajusté pour qu'il soit aussi faible que possible tout en permettant de générer un gradient de température assez grand pour être aisément mesurable. Un gradient d'environ 5 % de la température moyenne de l'échantillon est habituellement l'objectif.

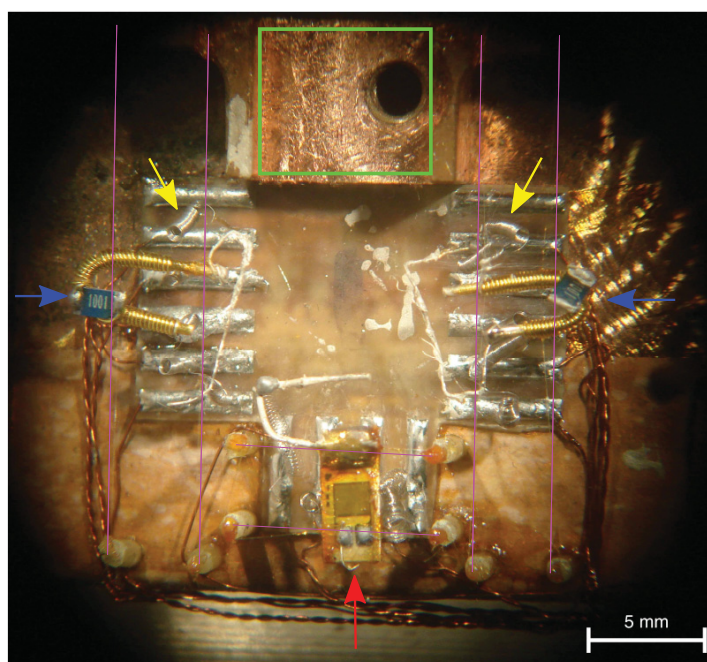


FIGURE 2.4 Un des trois montages permettant de mesurer la conductivité thermique sur la sonde[5]. L'emplacement où vient s'installer le bloc de cuivre sur lequel l'échantillon est monté est indiqué par le carré vert. La source de chaleur est identifiée par la flèche rouge et les thermomètres par les flèches bleues. Les emplacements des fils de kevlar (invisibles à cette échelle) sur lesquels sont suspendues ces trois composantes sont indiqués par les traits roses. Les flèches jaunes montrent deux des bobines de PtW servant à augmenter la résistance thermique des lignes de mesures électriques.

La conduction à travers les différentes composantes solides du montage expérimental est la source la plus problématique de fuites thermiques. Une première précaution pour éviter de telles pertes est de suspendre l'échantillon et les principales composantes du montage dans le vide, plutôt que de les installer directement sur la sonde faite de cuivre. L'échantillon, lui, est suspendu par les fils d'argent servant à le relier aux composantes avec lesquelles il doit se thermaliser. Les thermomètres et la source de chaleur sont suspendus par des fils de kevlar de diamètre minime ($10\ \mu\text{m}$) tendus entre des colonnes de plastique. Ces fils sont tracés en rose sur la photographie du

montage à la Fig. 2.4.

Même s'ils sont suspendus, les thermomètres et la source de chaleur ne sont pas entièrement découplés thermiquement de la sonde puisque des connexions électriques doivent être faites à ces composantes. Celles-ci servent à alimenter la source de chaleur et à mesurer la résistance des thermomètres, mais elles constituent aussi une voie de conduction thermique vers la sonde. Plutôt que de relier directement ces composantes aux fils de cuivre ou de constantan sur la sonde, une bobine de fil de PtW est placée sur chaque ligne de mesure entre l'échantillon et les fils conventionnels. Cet alliage est environ 35 moins conducteur que l'argent et le cuivre. Avec environ 15 cm de fils chacune, ces bobines ajoutent environ $300\ \Omega$ de résistance à la sortie de chaque ligne électrique quittant une composante. Ceci assure que l'échantillon soit la voie de conduction privilégiée par la chaleur, et non les lignes de mesure. L'échantillon métallique typique ayant une résistance électrique environ 1000 fois inférieure, la fraction du courant thermique perdue à travers les lignes de mesure (et donc l'erreur sur la conductivité thermique venant de cet effet) peut être estimée comme étant de l'ordre de 0.1 %. Les bobines de PtW sont visibles sur la Fig. 2.4 et deux d'entre elles sont indiquées par des flèches jaunes. La présence de ces bobines est sans conséquence pour la mesure de la résistance des thermomètres puisque ce sont des mesures à quatre pointes qui ne dépendent pas de la résistance des lignes de mesure.

Toutes ces précautions prises lors de la conception de la sonde font en sorte que les pertes de chaleur sont négligeables et qu'elles ne sont pas la cause principale de l'incertitude expérimentale.

2.3 Déroulement des mesures

Toutes les mesures de conductivité thermique ont été effectuées en fonction de la température à l'aide de la méthode à l'état stable. Ceci signifie que la température n'est pas variée de manière continue, mais plutôt par plateaux assez longs pour permettre aux composantes du montage de se thermaliser et d'atteindre des températures stables.

Les temps de thermalisation requis pour atteindre la stabilité varient en fonction de la température et du champ magnétique ainsi qu'en fonction de la taille et de la conductivité des échantillons. À très basse température (sous $\sim 100\ \text{mK}$), la thermalisation prend typiquement entre quelques dizaines de minutes (à faible champ magnétique) et quelques heures (à fort champ). Une fois à plus haute température (plus de $\sim 500\ \text{mK}$), la thermalisation ne dépend plus trop des autres paramètres et elle est maintenant beaucoup plus rapide, ne prenant que quelques minutes dans tous les cas.

Les mesures sont toutes effectuées en fonction de la température croissante, débutant à une température de base habituelle de 50 mK et allant jusqu'à environ 1 K. Lorsque des données de conductivité thermique en fonction du champ magnétique sont présentées, celles-ci sont obtenues en prenant une coupe à une température donnée sur des courbes prises à différentes amplitudes de champ.

2.3.1 Calibration des thermomètres

Les thermomètres de RuO_2 utilisés ont une bonne dépendance en température dans le régime d'intérêt, mais ils ont le désavantage d'avoir aussi une dépendance en champ magnétique et de ne pas être précalibrés en fonction de ces deux paramètres. Ils doivent donc être calibrés *in situ* lors de chaque mesure.

Pour pouvoir dresser une courbe de calibration, il est nécessaire d'avoir un autre thermomètre qui est déjà calibré sur lequel se référer. Un thermomètre de germanium monté sur la chambre de mélange du réfrigérateur à dilution remplit cette fonction. Il est calibré en fonction de la température et se situe dans une zone de champ magnétique compensé qui élimine tout effet que le champ pourrait avoir sur sa résistance. Il permet donc de connaître en tout temps la température de la chambre de mélange et de la sonde qui lui est reliée.

La calibration des thermomètres de RuO_2 requiert que leur résistance soit mesurée alors qu'ils sont à la même température (connue) que la sonde. Ceci n'est pas le cas lorsque la source de courant est alimentée. Pour obtenir une calibration, il est donc nécessaire de mesurer la résistance des thermomètres à plusieurs températures différentes sans appliquer de courant thermique.

La procédure est donc la suivante. À chaque température où la conductivité thermique doit être mesurée, le montage n'est initialement pas soumis au courant de chaleur requis pour la mesure. Un temps de thermalisation suffisamment long pour que l'échantillon et toutes les composantes se thermalisent avec la sonde lui est accordé. La résistance des thermomètres est ensuite mesurée pendant qu'ils sont à une température connue, déterminée par le thermomètre de germanium. L'ensemble de ces points forment la courbe de calibration en bleu de la Fig 2.5.

Par la suite, la source de chaleur est activée. Ceci a pour effet de réchauffer l'échantillon et donc aussi les thermomètres, dont la résistance diminue par rapport à la valeur mesurée sans chaleur (tel qu'illustré à la Fig 2.5(a)). Pour connaître la nouvelle température des thermomètres, les résistances mesurées une fois le courant appliqué sont interpolées sur la courbe de calibration (Fig 2.5(b)). Une fois le point de calibration et le point de mesure obtenus, la température est augmentée d'un pas et la procédure se répète jusqu'à ce que toute la gamme de température souhaitée soit balayée.

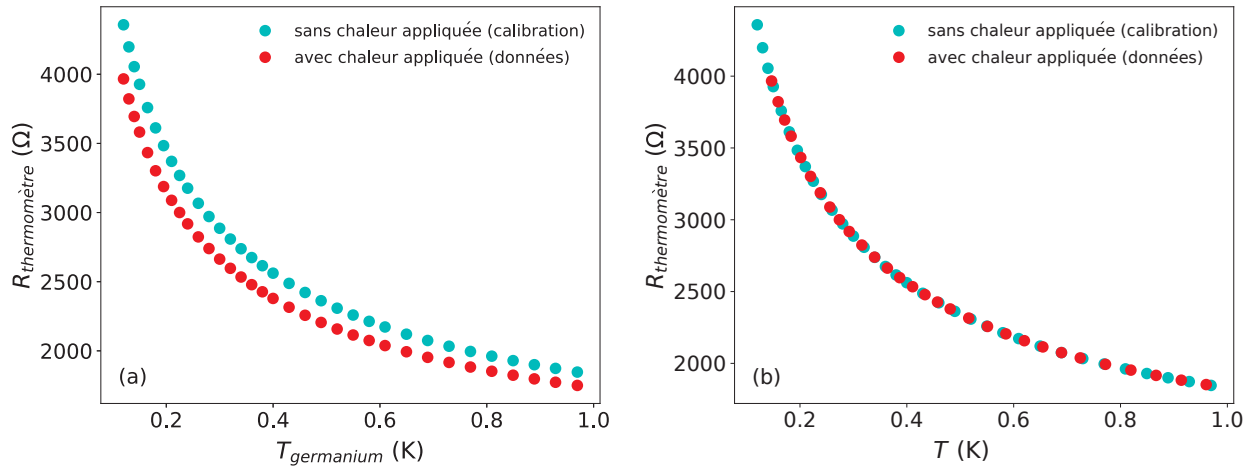


FIGURE 2.5 Calibration d'un thermomètre de RuO_2 lors d'une mesure de conductivité thermique. (a) Les points mesurés lorsqu'aucune chaleur n'est appliquée (en bleu) forment une courbe de calibration qui permet de déterminer la température du thermomètre au moment où les points avec chaleur (en rouge) ont été mesurés. Sur ce panneau, l'axe horizontal ne donne pas la température du thermomètre pour les points rouges, seulement la température à laquelle la sonde était à ces moments, telle que déterminée par le thermomètre de germanium de référence. (b) L'interpolation des points rouges sur la courbe de calibration permet de déterminer la température à laquelle s'est réchauffé le thermomètre chaque fois où un courant de chaleur a été appliqué pour mesurer la conductivité thermique. Les quelques derniers points rouges doivent toujours être éliminés puisque, étant à l'extérieur de la gamme calibrée déterminée par les points bleus, il n'est pas possible de les interpoler.

2.4 Systèmes de mesure utilisés

2.4.1 Conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique ont été effectuées dans un réfrigérateur à dilution doté d'une bobine supraconductrice permettant d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 15 T en opération régulière ou 17 T en refroidissant la bobine jusqu'à 2 K.

Le champ magnétique appliqué aux échantillons est habituellement changé sous 1 K. Cependant, les échantillons supraconducteurs ont toujours été réchauffés au-delà de leur température critique avant de modifier l'amplitude du champ pour éviter d'appliquer un moment de force sur ceux-ci.

2.4.2 Résistivité électrique

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées à l'aide d'un PPMS (*Physical Property Measurement System* fabriqué par *Quantum Design*). Celui-ci opère entre 300 K et 2 K et il est muni d'un aimant permettant d'atteindre un champ magnétique de 16 T.

2.4.3 Microscopie électronique à balayage

Un projet a nécessité l'analyse de la surface d'échantillons pour en vérifier l'intégrité structurale. Le microscope électronique à balayage de l'Institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT) de l'Université de Sherbrooke a été utilisé, permettant d'obtenir des images avec un grossissement entre 55X et 50 000X. En raison de la nature isolante du matériau étudié (le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$), la surface a préalablement dû être métallisée avec un dépôt d'Au-Pd pour permettre la prise d'images.

Le professionnel de recherche Félix Lalumière a opéré l'appareil lors des mesures.

Effet d'un ordre magnétique sur le transport dans les cuprates supraconducteurs

L'élaboration de la théorie BCS de la supraconductivité en 1957[6, 7] par Bardeen, Cooper et Schrieffer, bien que célébrée puisqu'elle avait finalement résolu un mystère datant de presque 50 ans, avait comme triste implication que le phénomène ne serait probablement jamais observé à des températures au-delà de quelques dizaines de kelvins, et surtout pas à température ambiante. Quelques nouvelles familles de supraconducteurs découvertes par la suite ont permis de voir que la supraconductivité non BCS existait, mais il a fallu la découverte des cuprates supraconducteurs, les premiers supraconducteurs à haute température, pour démontrer qu'il existe un mécanisme non BCS capable de pousser la supraconductivité à des températures bien plus hautes que la limite perçue à l'époque.

Malgré plus de trente ans de recherche motivée, les cuprates demeurent un mystère. Leur riche (voir trop riche) phénoménologie, bien que maintenant connue en assez grand détail, ne peut toujours pas être décrite en entier théoriquement. Le mécanisme qui leur confère leurs si hautes températures critiques, souvent vu comme une voie potentielle vers la supraconductivité à température ambiante, échappe encore à la compréhension. Un élément central à cette énigme est la phase pseudogap retrouvée dans les cuprates. Sa relation avec la supraconductivité n'est pas claire, mais elle semble jouer un rôle important dans l'organisation du complexe diagramme de phase des cuprates.

Les travaux décrits dans ce chapitre se sont penchés sur une des signatures expérimentales du pseudogap qui avait déjà été bien étudiée à travers le transport électrique à l'extérieur de l'état

supraconducteur. Des mesures de conductivité thermique, puisqu'elles sont réalisables sous la température critique T_c , ont permis de sonder l'état supraconducteur, de voir précisément dans quelles conditions la signature en question apparaît et de révéler qu'elle n'est en fait pas strictement due au pseudogap lui-même, mais plutôt à un ordre magnétique habitant à l'intérieur de la phase pseudogap.

3.1 Revue de la littérature

3.1.1 Les cuprates supraconducteurs

La théorie BCS de la supraconductivité publiée en 1957[6, 7] a répondu à une question qui était sans réponse depuis la découverte de la supraconductivité dans le mercure par Heike Kamerlingh Onnes en 1911. Elle a permis de comprendre comment et pourquoi certains matériaux développent une phase supraconductrice à très basse température. Le mécanisme proposé par Bardeen, Cooper et Schrieffer fait intervenir une attraction effective entre les électrons qui est médiée par les phonons et qui permet l'appariement des électrons en paires, nommées paires de Cooper. Ces paires, des bosons, forment un condensat superfluide chargé électriquement qui donne aux supraconducteurs ses deux propriétés caractéristiques : une résistivité électrique nulle et la capacité d'expulser un champ magnétique externe (Effet Meissner). Le mécanisme BCS décrivait bien la physique de tous les supraconducteurs connus à l'époque. Les températures critiques T_c (température sous laquelle l'état supraconducteur apparaît) de tous ces matériaux ne dépassaient pas quelques dizaines de kelvins et il était plus ou moins accepté que le mécanisme phononique ne pourrait pas permettre l'appariement des électrons, et l'apparition de la supraconductivité, à des températures beaucoup plus hautes que ce qui avait déjà été observé.

La découverte de deux nouvelles familles de supraconducteurs, les fermions lourds en 1979[8] et les composés organiques en 1980[9], a cependant remis un peu de vigueur dans le domaine quelques décennies plus tard. Malgré leur T_c assez faibles, ces matériaux étaient très curieux puisqu'il est rapidement devenu évident que le mécanisme BCS ne pouvait pas être responsable de leur supraconductivité. Ils existaient en dehors du cadre théorique, maintenant communément accepté, dictant comment la supraconductivité apparaît dans certains matériaux. L'ère des supraconducteurs non conventionnels venait de débuter. Il y avait maintenant de l'espoir que d'autres mécanismes pouvaient mener à l'apparition de la supraconductivité et que l'un d'entre eux pourrait engendrer des T_c beaucoup plus hautes que celles déjà recensées.

Il a fallu peu de temps pour que les travaux et les espoirs de la communauté scientifique soient récompensés. En 1986, dans les laboratoires de IBM à Zürich, Bednorz et Müller ont découvert

la supraconductivité dans l'oxyde de cuivre $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO)[10]. La température critique d'environ 30 K de ce matériau en faisait le meilleur supraconducteur connu à l'époque. Dans les quelques années qui ont suivi, d'autres matériaux à base d'oxyde de cuivre ont été découverts ayant des T_c de plus en plus élevées. La série de records s'est arrêtée un peu moins de dix ans après la découverte initiale, avec des matériaux possédant des températures critiques d'environ 150 K, soit à mi-chemin vers la température ambiante. La famille des cuprates, du latin *cuprum* (cuivre), a inauguré l'ère des supraconducteurs à haute température et possède à ce jour le record de la supraconductivité qui survie à la plus haute température à pression ambiante.

Les cuprates supraconducteurs sont nombreux et ils peuvent avoir des compositions chimiques assez différentes, mais ils sont aussi très similaires à bien des égards. L'élément principal qui les unit est la présence des plans formés de cuivre et d'oxygène qui leur donnent leur nom et qui sont à la base de leur structure cristalline. Ce sont d'ailleurs ces plans qui sont responsables de la supraconductivité et qui dictent en grande partie la physique très bidimensionnelle de ces matériaux. Le choix des atomes et des structures intercalaires dans l'empilement des plans CuO affecte tout de même grandement la force de l'état supraconducteur résultant.

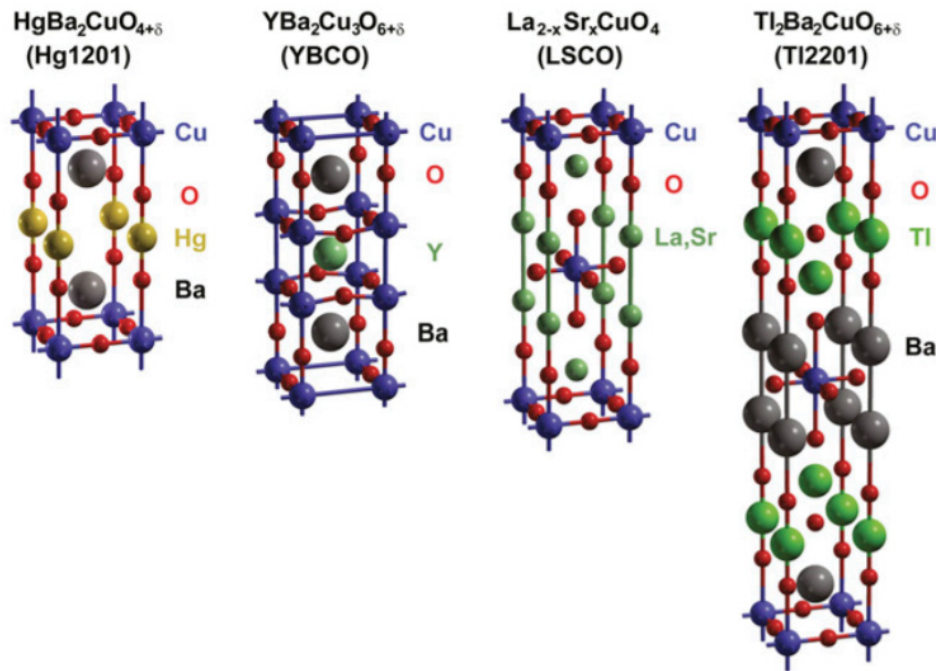


FIGURE 3.1 Structure cristalline de différents cuprates supraconducteurs dopés en trous. On y retrouve des façons assez élaborées de structurer l'empilement des plans CuO. Figure tirée de la Réf. [11].

Pour faire apparaître la supraconductivité dans les cuprates, il est nécessaire de les doper pour modifier la densité de porteurs de charge dans leurs plans CuO. Sans dopage, les cuprates sont des

isolants de Mott à demi-remplissage. Pour retrouver un comportement plus métallique qui permet l'apparition de la supraconductivité, il est nécessaire d'ajouter des électrons (dopage en électrons) ou d'en retirer (dopage en trous). Les cuprates dopés en trous sont ceux dont les T_c sont les plus élevées et sont aussi les plus étudiés. Eux seuls seront abordés dans ce chapitre.

La Fig. 3.1 montre la structure cristalline de différents cuprates dopés en trous. Il existe plusieurs façons d'empiler les plans CuO de manière à générer un état supraconducteur. Il existent aussi différentes façons de doper les plans CuO. Tout dépendant du cuprate, le dopage peut s'effectuer en variant la quantité d'oxygène entre les plans, en substituant certains atomes intercalaires par des atomes de valence différente ou avec une combinaison de ces deux approches.

Le dopage des cuprates mène à l'apparition d'un état supraconducteur qui, comme celui des fermions lourds et des composés organiques, est non conventionnel. La non-conventionnalité des cuprates est évidente lorsqu'on regarde la structure de son gap supraconducteur Δ . Le gap qui s'ouvre au niveau de Fermi en entrant dans l'état supraconducteur représente l'énergie qui lie les électrons d'une paire de Cooper. Dans le cas de la supraconductivité BCS, le mécanisme d'appariement médié par les phonons est isotrope et le gap l'est aussi (Fig. 3.2(a)). On parle alors d'un gap *s-wave*, d'après la nomenclature des symétries des orbitales électroniques. Le mécanisme sous-jacent à la supraconductivité des cuprates, quel qu'il soit, mène plutôt à l'ouverture d'un gap anisotrope (Fig. 3.2(b)), de symétrie *d-wave*. Cette symétrie engendre un gap dont le signe varie de région en région et impose donc des points appelés noeuds entre les différentes régions où le gap est nul ($\Delta = 0$).

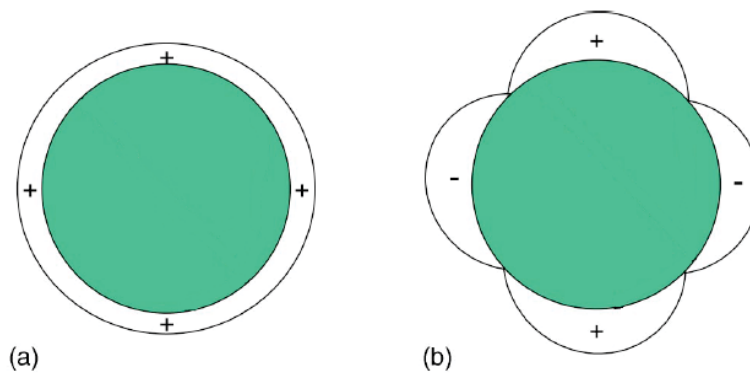


FIGURE 3.2 Exemples de symétries de gaps supraconducteurs sur une surface de Fermi 2D circulaire. (a) Un gap *s-wave* isotrope. (b) Un gap *d-wave* (plus précisément de symétrie $d_{x^2-y^2}$) anisotrope ayant des noeuds, c'est-à-dire des points où le gap est nul, sur les diagonales de la zone de Brillouin. Figure adaptée de la Réf. [12].

Pour exciter des quasiparticules électroniques dans l'état supraconducteur, il est nécessaire de briser des paires de Cooper en appliquant soit une température, soit un champ magnétique externe de l'ordre de Δ sur une échelle énergétique. La présence de noeuds dans un gap supraconducteur

signifie donc qu'il existe des excitations à énergie nulle dans l'état supraconducteur en question. Ceci s'avère être très intéressant pour les mesures de conductivité thermique puisque seuls les électrons non appariés peuvent conduire la chaleur. En effet, en raison de l'entropie nulle du condensat bosonique superfluide, les paires de Cooper ne peuvent pas transporter la chaleur. La conductivité thermique est déjà une source très importante d'information sur le comportement des porteurs dans l'état supraconducteur en raison de l'impossibilité d'effectuer des mesures électriques. Elle l'est d'autant plus dans le cas d'un gap *d-wave* puisque les noeuds permettent l'observation d'une contribution électronique finie à la conductivité thermique dans l'état supraconducteur et, ce, même à champ magnétique nul et dans la limite de la température nulle.

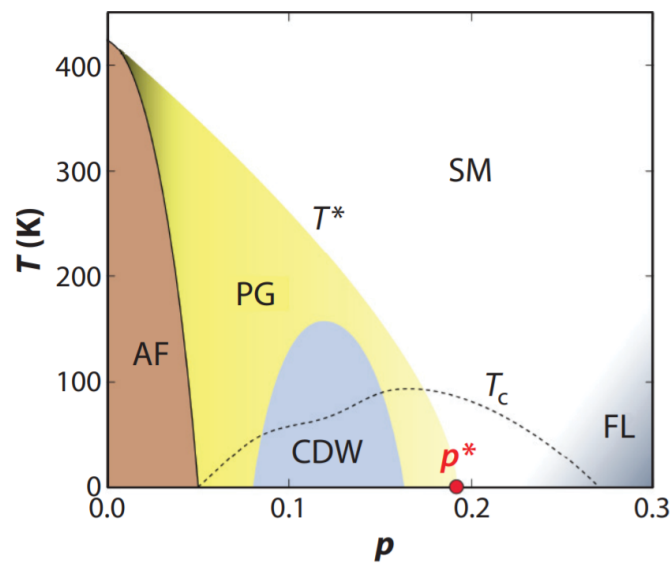


FIGURE 3.3 Diagramme de phase température-dopage typique des cuprates dopés en trous. Sous la température critique T_c (ligne pointillée), on retrouve la phase supraconductrice. Sous la température T^* se trouve la phase pseudogap (PG), qui se termine au dopage critique p^* . À bas dopage, on retrouve l'isolant de Mott antiferromagnétique (AF). À haut dopage, vers la fin du dôme supraconducteur, les cuprates sont de bons métaux ayant un comportement de liquide de Fermi (FL, en anglais). Dans l'état normal, formant un cône centré à p^* , se trouve une région où les cuprates ont un comportement de métal étrange (SM, en anglais). À dopage intermédiaire, on retrouve un ordre de charge nommé onde de densité de charge (ODC, ou CDW en anglais). Non, illustré, l'ordre magnétique appelé onde de densité de spin (ODS/SDW) à dopage intermédiaire. Figure tirée de la Réf. [13].

La phase supraconductrice des cuprates, bien que très intéressante, ne représente qu'une fraction de la riche physique de ces systèmes. Le diagramme de phase des cuprates dopés en trous (Fig. 3.3) renferme d'autres phases et ordres électroniques qui parfois coexistent et compétitionnent avec la supraconductivité et qui complexifient la tâche de décrire l'ensemble de la phénoménologie de ces matériaux.

Dans les cuprates, la supraconductivité existe sous un dôme délimité par la température critique T_c dans le diagramme de phase température-dopage (Fig. 3.3). À bas dopage, lorsque le dopage en trous est insuffisant pour permettre à la supraconductivité d'apparaître, on retrouve la phase isolant de Mott antiferromagnétique (AF). À haut dopage, lorsque le dôme supraconducteur commence à disparaître, la physique de Mott est absente et les cuprates ont un comportement métallique typique d'un liquide de Fermi (FL sur la figure).

Sous la température T^* , on retrouve la phase pseudogap (PG) des cuprates dopés en trous. Celle-ci se termine lorsque $T^* = 0$ au dopage critique p^* dans le dôme supraconducteur. La phase pseudogap sera décrite en plus grand détail dans la prochaine section. Pour l'instant, il suffit de dire qu'elle demeure mystérieuse et que sa relation avec la phase supraconductrice ainsi que son rôle dans l'organisation du diagramme de phase, bien que probablement très importants, ne sont toujours pas compris.

À dopage intermédiaire et dans l'état normal (c'est-à-dire en dehors de l'état supraconducteur), dans un cône centré à p^* , se trouve une région où les cuprates ont un comportement de métal étrange (SM, *strange metal*). Ce comportement étrange est parfois attribué à un régime de criticalité quantique, scénario qui ferait de p^* un point critique quantique.

À l'intérieur de la phase pseudogap, on retrouve une forme d'ordre de charge nommée onde de densité de charge (ODC ou *charge density wave*/CDW). Celle-ci compétitionne avec la supraconductivité, fait facilement observable à travers l'affaiblissement du dôme supraconducteur autour du dopage où cet ordre est centré.

Les cuprates dopés en trous ont aussi un ordre magnétique nommé onde de densité de spin (ODS ou *spin density wave*/SDW) à l'intérieur de la phase pseudogap qui n'est pas illustré sur ce diagramme, mais qui est présent à la Fig. 3.12(a). L'ODS compétitionne aussi avec la supraconductivité et elle est à son maximum plus ou moins au même dopage que l'ODC.

Bien que tous ces éléments du diagramme de phases des cuprates soient assez bien caractérisés d'un point de vue individuel, les décrire comme un tout cohérent demeure un très gros défi. L'intérêt principal de l'étude des cuprates est la découverte du mécanisme d'appariement qui donne lieu à leur robuste supraconductivité, mais arriver à ce but ultime implique probablement de devoir relever le défi monumental de résoudre leur diagramme de phase.

3.1.2 La phase pseudogap

La phase pseudogap est un morceau central du diagramme de phase des cuprates. Elle tire son nom du fait qu'elle est définie par l'ouverture d'un gap partiel en refroidissant sous la température

T^* (ou en passant sous le dopage p^* à $T \rightarrow 0$). La première observation de la perte de densité d'états engendrée, responsable de la découverte du pseudogap, avait été faite à travers des mesures de RMN[14] (Résonance Magnétique Nucléaire). Le déplacement de Knight K (*Knight shift*) du YBCO, proportionnel à la susceptibilité électronique et donc aussi à la densité d'états, montre une chute en fonction de la température décroissante qui débute à une température élevée (bien au-delà de T_c) à faible dopage et à des températures de plus en plus basses lorsque le dopage augmente (Fig. 3.4).

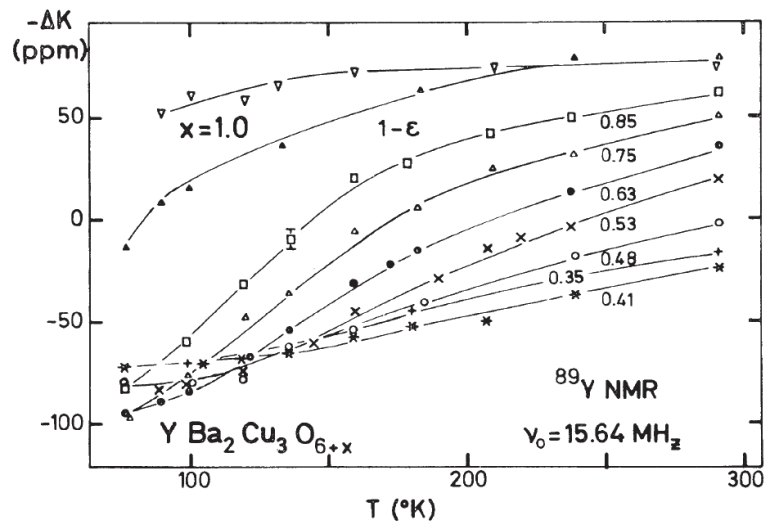


FIGURE 3.4 Première détection du pseudogap en RMN. Le déplacement de Knight K du cuprate YBCO montre que la densité d'états commence à chuter de manière importante en refroidissant sous une certaine température et que cette température décroît lorsque le dopage augmente. Figure tirée de la Réf. [14].

Plus précisément, le gap partiel qui s'ouvre sous T^* cause une perte de densité d'états dans les régions antinodales de la surface de Fermi (le gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ des cuprates ayant des noeuds situés sur les diagonales de la zone de Brillouin, les régions antinodales se trouvent autour des axes $k_x = 0$ et $k_y = 0$). Des mesures d'ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) sont l'approche idéale pour sonder l'évolution de la densité d'états de manière directionnelle. La Fig. 3.5 montre des résultats d'ARPES[15] dans le $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Nd-LSCO, une variante du LSCO) dans la région antinodale. Le panneau de gauche montre l'évolution de la densité d'états en fonction du dopage. Aucun gap n'est visible à $p = 0.24$, mais le pseudogap s'ouvre à plus bas dopage, le dopage critique p^* étant de 0.23 dans ce matériau. Le panneau de droite montre l'évolution en fonction de la température. Le pseudogap s'ouvre progressivement une fois le système refroidi sous $T^* = 75$ K à $p = 0.20$.

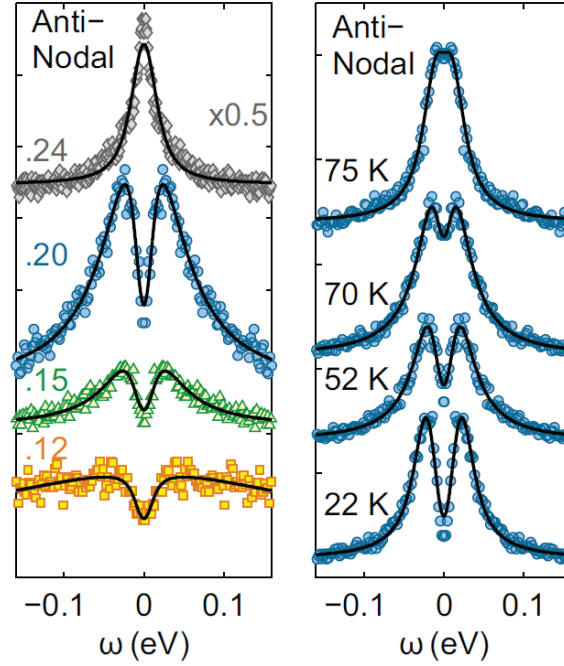


FIGURE 3.5 Détection du pseudogap dans le Nd-LSCO par des mesures d'ARPES. (Gauche) Spectres à différents dopages pris tout juste au-delà de T_c . Le pseudogap n'est pas ouvert au-delà de $p^* = 0.23$, mais il est visible à plus bas dopage. (Droite) Spectres à différentes températures pour $p = 0.20$. Le pseudogap s'ouvre progressivement sous T^* qui est de 75 K à ce dopage. Figure tirée de la Réf. [15].

Remontées de la résistivité

La phase pseudogap possède aussi des signatures observables lors de mesures de transport. La plus connue est une déviation sous T^* de la dépendance linéaire en température que la résistivité suit au-delà de T^* .

À fort dopage, passé le dôme supraconducteur et bien au-delà de p^* , les cuprates sont des liquides de Fermi et la dépendance en température de leur résistivité électrique est quadratique. Par exemple, on observe $\rho(T) \propto T^2$ dans le LSCO à $p = 0.33$ [16] et dans le Tl2201 à $p = 0.32$ [17]. À des dopages légèrement supérieurs à p^* , les cuprates adoptent un comportement de métal étrange avec une résistivité linéaire en température jusqu'à $T \rightarrow 0$ lorsqu'un champ magnétique est appliqué pour supprimer la supraconductivité. Ce comportement particulier semble être universel à travers les différents cuprates puisqu'il a maintenant été observé dans le LSCO[18, 19], dans le Nd-LSCO[20, 21] et dans le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)[22].

Sous p^* , la résistivité à haute température est toujours linéaire, mais, sous une certaine température, elle dévie de la linéarité. Dans le cas du LSCO et du Nd-LSCO, cette déviation est vers le haut et elle mène éventuellement à une remontée de la résistivité à basse température. La Fig. 3.6 montre

quelques exemples de ces remontées pour des dopages inférieurs à $p^* \simeq 0.18$ dans le LSCO. Des mesures d'ARPES[23, 15] ont permis de confirmer que la température à laquelle la déviation de la linéarité débute en résistivité[24] est bel et bien la température T^* à laquelle le pseudogap s'ouvre, et donc que le transport électrique peut détecter l'ouverture du pseudogap.

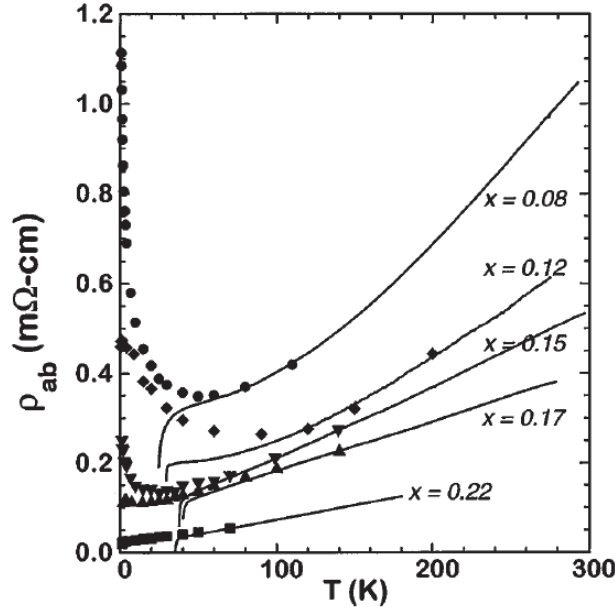


FIGURE 3.6 Résistivité électrique du LSCO en fonction de la température à différents dopages x . Les lignes sont des données à champ magnétique nul et les symboles sont des données prises sous un champ de 60 T qui permet de supprimer la supraconductivité. Au-delà de $p^* = 0.18$, la résistivité est linéaire en température jusqu'à $T \rightarrow 0$. Sous $p^* = 0.18$, une déviation de la linéarité suivie d'une remontée de la résistivité apparaissent en refroidissant sous la température T^* , qui augmente lorsque le dopage diminue. Figure adaptée de la Réf. [18].

Le fait que, dans le LSCO entre autres, la résistivité se mette à remonter à basse température a longtemps été interprété comme un signe qu'une transition de métal à isolant[18] avait lieu en passant de haut dopage (à l'extérieur du pseudogap) à plus bas dopage (à l'intérieur du pseudogap). Des études récentes indiquent toutefois que cette vision est erronée. Plus précisément, elles montrent que, malgré l'impression que donne le comportement de la résistivité, les cuprates ne sont jamais des isolants dans la phase pseudogap, même dans ses profondeurs, à très basse température.

La première indication que la remontée de la résistivité à l'intérieur du pseudogap n'est pas réellement un comportement isolant provient simplement d'une observation plus minutieuse de la résistivité à très basse température. Il a été démontré que la remontée n'est pas divergente et qu'elle sature à $T \rightarrow 0$ [25, 20] (voir la Fig. 3.7).

La deuxième preuve que les remontées ont lieu dans un régime métallique est que la loi de Wiedemann-Franz est respectée à l'intérieur du pseudogap tout comme elle l'est à plus haut

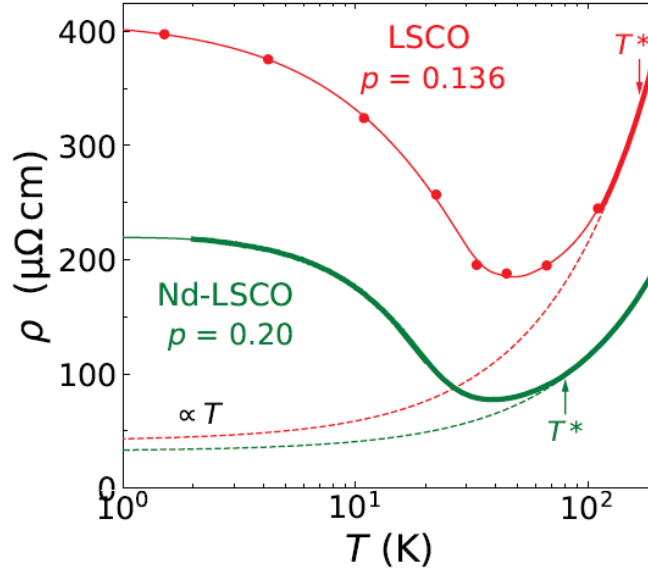


FIGURE 3.7 Résistivité électrique en fonction de la température pour le LSCO à $p = 0.136$ [25] (en rouge, ligne grasse à $H = 0$ T, points à $H = 55$ T) et le Nd-LSCO à $p = 0.20$ [20] (en vert, ligne grasse à $H = 35$ T). Les lignes pointillées sont des extrapolations du comportement linéaire trouvé au-delà de T^* et les lignes solides fines sont des guides. Dans les deux cas, la remontée sature à une valeur finie à $T \rightarrow 0$.

dopage plus près du régime de liquide de Fermi. Des mesures de conductivité thermique dans le Nd-LSCO[26] (qui à un $p^* \simeq 0.23$) ont démontré que la conductivité résiduelle à $T \rightarrow 0$, κ_0/T , concorde parfaitement avec la valeur à laquelle la résistivité sature, $\rho(0)$, tel que démontré dans la Fig. 3.8. Les cuprates demeurent donc métalliques profondément dans la phase pseudogap.

Si les cuprates ne quittent jamais le régime métallique une fois à l'intérieur de la phase pseudogap, comment expliquer le fait que leur conductivité (tant électrique que thermique) empire lors d'un refroidissement dans cette phase? Une réponse assez convaincante à cette question est récemment survenue lorsque des mesures d'effet Hall ont observé, à travers le nombre de Hall n_H , une densité de porteurs qui chute en entrant dans la phase pseudogap en passant sous p^* . Dans le YBCO[27] et dans le Nd-LSCO[21], dans la limite $T \rightarrow 0$, n_H passe d'une valeur de $1 + p$ à des dopages au-delà de p^* vers $n_H = p$ à l'intérieur du pseudogap. La Fig. 3.9 montre la chute de densité de porteurs dans ces deux matériaux. Il est à noter que n_H n'est pas nécessairement égal à la densité de porteur n dans les matériaux multibandes plus complexes, mais que les cuprates avec $p \geq p^*$ sont des liquides de Fermi à une bande assez typiques.

Une perte de conductivité étant une conséquence très vraisemblable d'une chute de la densité de porteurs, la question des remontées observées dans la résistivité pourrait sembler être résolue. Plutôt qu'une transition de métal à isolant, la phase pseudogap engendrerait une transition de métal

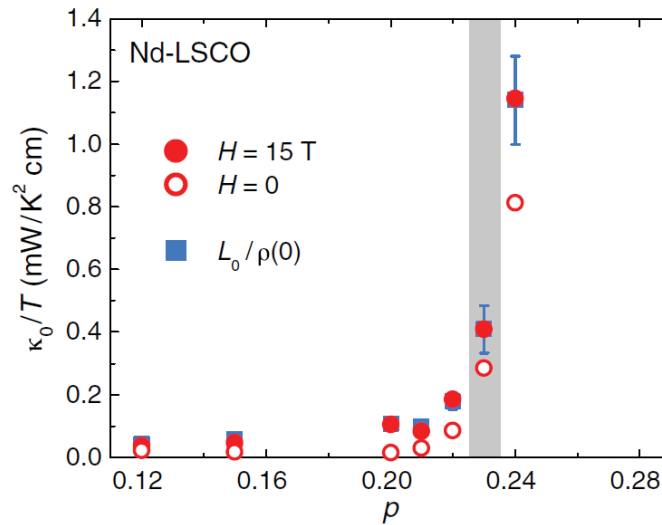


FIGURE 3.8 Le terme résiduel de la conductivité thermique κ_0/T est comparé à la résistivité résiduelle ρ_0 dans le Nd-LSCO en utilisant la loi de Wiedemann-Franz. La résistivité a été mesurée dans un champ magnétique de 15 T pour supprimer la supraconductivité et ainsi pouvoir observer la remontée et le $\rho(0)$ à laquelle elle sature à $T \rightarrow 0$. La valeur ainsi obtenue concorde parfaitement avec la conductivité résiduelle obtenue au même champ, et ce, de part et d'autre de p^* (dénnoté par la bande grise). Figure tirée de la Réf. [26].

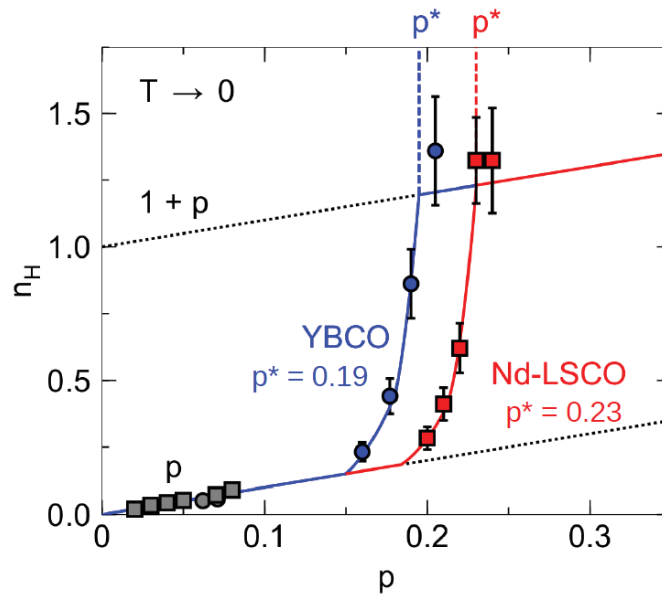


FIGURE 3.9 Le nombre de Hall à $T \rightarrow 0$ en fonction du dopage dans le YBCO[27] (cercles bleus) et dans le Nd-LSCO[21] (carrés rouges) chute d'une valeur de $1 + p$ par-dessus p^* vers un régime où $n_H = p$ à l'intérieur de la phase pseudogap. Des données obtenues à 50 K dans le LSCO[28] (cercles gris) et dans le YBCO[29] (carrés gris) illustrent ce dernier régime à plus bas dopage.

à mauvais métal, c'est-à-dire un métal ayant une plus faible densité de porteurs.

Un problème persiste toutefois. Dans le LSCO[18, 30] et dans le Nd-LSCO[21], les remontées sont observables dès que le dopage passe sous $p^* \simeq 0.18$ et $p^* \simeq 0.23$ respectivement. Dans le YBCO, même si la chute de la densité de porteurs débute aussi immédiatement à l'entrée de la phase pseudogap sous $p^* \simeq 0.19$, c'est n'est que sous $p = 0.08$ que les déviations à la linéarité de la résistivité sous T^* mène à des remontées à basse température[31]. À $p = 0.11$, par exemple, la résistivité dévie de la linéarité à T^* , mais elle continue de descendre jusqu'à $T \rightarrow 0$, comme le montre la Fig. 3.10. L'entrée dans la phase pseudogap et la chute de la densité de porteurs associée sont donc des conditions nécessaires, mais pas suffisantes, pour engendrer les remontées dans la résistivité, qui sont pourtant souvent acceptées comme étant des signatures de la phase pseudogap.

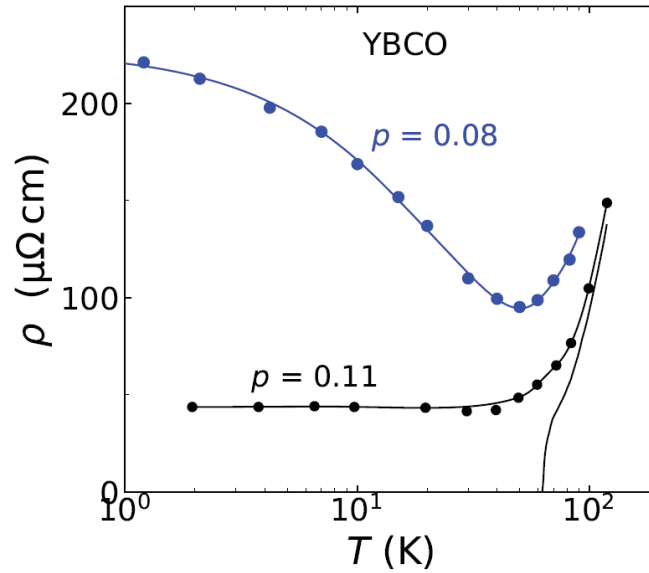


FIGURE 3.10 Résistivité électrique en fonction de la température dans le YBCO[31] à $p = 0.08$ (en bleu) et à $p = 0.11$ (en noir). Les points ont été mesurés à 55 T pour pouvoir accéder à l'état normal et la ligne seule a été mesurée à champ nul. Les lignes à travers les points sont des guides. Dans le YBCO, les remontées de la résistivité sont observables pour $p \leq 0.08$ seulement.

Un ingrédient est donc manquant pour expliquer le phénomène. Afin de comprendre le rôle des différents éléments du diagramme de phase de cuprates et des paramètres de contrôle expérimentaux, il est utile d'essayer de les séparer autant que possible pour pouvoir étudier l'effet de chacun. Les études de transport dans les cuprates sont souvent effectuées à champ magnétique intense afin d'étudier l'état normal. C'est notamment le cas des mesures de résistivité qui voient les remontées et des mesures d'effet Hall qui détectent une chute de la densité de porteurs. La raison est bien simple : les coefficients électriques ne peuvent pas être mesurés dans la phase supraconductrice.

La conductivité thermique ne souffre pas de ce problème puisque des quasiparticules électroniques pouvant transporter la chaleur persistent dans l'état supraconducteur, et ce, à champ nul et jusqu'à $T \rightarrow 0$ en raison de la structure nodale du gap *d-wave*. Ceci permet donc de se libérer des champs magnétiques intenses et de rester dans la phase supraconductrice, bien moins étudiée en transport. Des mesures de conductivité thermique à $T \rightarrow 0$ ont déjà été effectuées dans le Nd-LSCO pour étudier l'effet d'un passage sous p^* [26], tel que mentionné précédemment. Ce cuprate est toutefois problématique si l'intention est de distinguer les effets des différentes phases en coexistence puisque l'onde de densité de spin dans le Nd-LSCO existe jusqu'au dopage critique du pseudogap [32]. En passant sous $p^* = 0.23$ à $T \rightarrow 0$ dans le Nd-LSCO, c'est donc à la fois le pseudogap et l'ODS qui s'ajoutent à la partie.

Le LSCO est le candidat idéal de ce point de vue. L'ODS dans celui-ci est restreint à des dopages $p \leq 0.13$ [33] à champ nul, nettement plus bas que $p^* = 0.18$. De plus, l'ODS peut être activé à l'aide d'un modeste champ magnétique facilement accessible en laboratoire pour des dopages légèrement supérieurs à 0.13 [33], comme l'indique le diagramme de phase à la Fig. 3.11. Le LSCO permet donc de non seulement séparer le pseudogap et l'ODS pour pouvoir distinguer l'effet de chacun, mais aussi de manuellement ajouter l'ODS au système de manière contrôlée, lorsque situé au bon dopage. Pour ces raisons, le présent projet a étudié la conductivité thermique du LSCO pour clarifier l'origine des remontées dans la résistivité de certains cuprates.

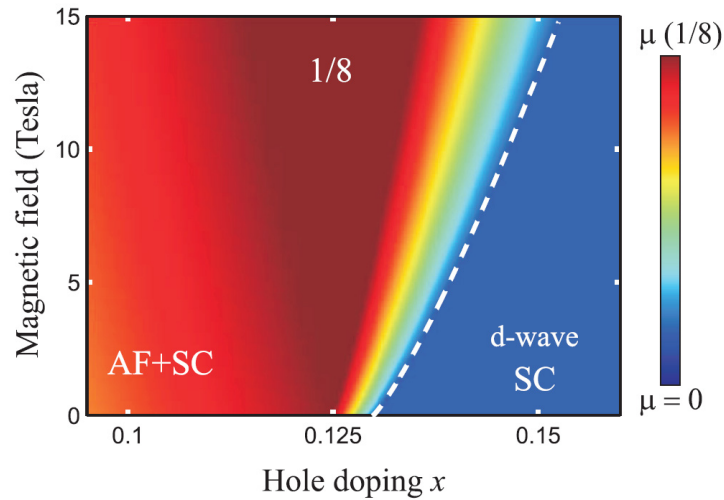


FIGURE 3.11 Diagramme de phase champ magnétique-dopage à bas champ du LSCO déterminé par des mesures de diffraction de neutrons. L'échelle de couleur donne l'amplitude relative du moment ordonné détecté. À champ nul, l'onde de densité de spin (notée AF ici) persiste seulement jusqu'à un dopage de ~ 0.13 , au-delà duquel la supraconductivité (SC) existe seule. Pour des dopages légèrement supérieurs à 0.13, il ne faut cependant qu'un faible champ pour retrouver la coexistence de l'ODS et de la supraconductivité. Figure tirée de la Réf. [33].

3.2 Résultats

3.2.1 Les échantillons

Lors de ce projet, le cuprate LSCO ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) a été étudié. Quatre échantillons crus grâce à la méthode de fusion en zone flottante avec $x = 0.13, 0.144, 0.145$ et 0.18 ont été mesurés. Malgré la grande qualité cristalline atteignable avec cette méthode de croissance, l'homogénéité de la distribution du strontium qui vient remplacer une partie du lanthane peut être imparfaite à un point non négligeable. Différentes régions de la longue tige de matériau crue peuvent avoir des concentrations de strontium différentes et donc des dopages différents. La concentration nominale x de strontium utilisée pour la croissance reste toutefois une bonne approximation du dopage p moyen qu'auront les différents échantillons issus de la tige résultante.

Pour l'échantillon avec $x = 0.18$, le dopage est simplement assigné en prenant $p = x$. Pour les échantillons avec $x = 0.13, 0.144$ et 0.145 , il est nécessaire de s'assurer de connaître le dopage avec une bonne précision pour des raisons qui seront clarifiées plus loin. Pour déterminer le dopage plus précisément, il est possible d'utiliser la dépendance en dopage de la température T_{LTO} à laquelle le LSCO passe d'une structure tétragonale vers une structure orthorhombique (*Low Temperature Orthorhombic*). Cette transition engendre une anomalie dans la résistivité à $T_{\text{LTO}}(p)$, qui suit simplement une dépendance linéaire en dopage entre $p = 0.10$ et $p = 0.17$ [34]. Les températures de transition sont de $T_{\text{LTO}} = 228, 214$ et 197 K pour $x = 0.130, 0.144$ et 0.145 respectivement, ce qui se traduit par des dopages de $p = 0.13, 0.136$ et 0.143 respectivement. L'incertitude sur la détermination de T_{LTO} , qui est de ± 5 K, mène à une incertitude de ± 0.002 sur les valeurs de p . Les températures critiques des quatre échantillons sont de $T_c = 32.3, 36.0, 37.3$ et 35.4 K pour $p = 0.13, 0.136, 0.143$ et 0.18 respectivement.

Les résistivités (dans le plan $a - b$) des échantillons mesurés en conductivité thermique ont déjà été rapportées dans la Réf. [25]. Les données des échantillons $p = 0.136, 0.143$ et 0.18 sont reproduites à la Fig. 3.12(b). Dans les trois cas, le régime à haute température montre la dépendance en température linéaire de la résistivité typique des cuprates à dopages intermédiaires. À $p = 0.18$ ($\simeq p^*$), la linéarité persiste jusqu'à T_c . Pour les deux autres dopages, qui sont sous p^* , la résistivité dévie de la linéarité lorsque le pseudogap s'ouvre sous T^* . Avec un champ magnétique suffisamment fort ($H = 55$ T pour $p = 0.136$ et 0.143 et $H = 66$ T pour $p = 0.18$) il est possible de complètement supprimer la supraconductivité. La résistivité de l'état normal ainsi révélée montre une importante remontée à basse température pour $p = 0.136$ et 0.143 , tandis que la courbe à $p = 0.18$ ne fait que continuer à descendre. Ces comportements sont typiques de ce qui est recensé dans la littérature pour des dopages comparables[18, 19]. À $T \rightarrow 0$, les courbes à haut champ saturent à des valeurs de $\rho(0) = 412, 385$ et $58 \mu\Omega\text{cm}$ pour $p = 0.136, 0.143$ et 0.18 . Le facteur ~ 7 entre $p = 0.136$ et 0.18 ,

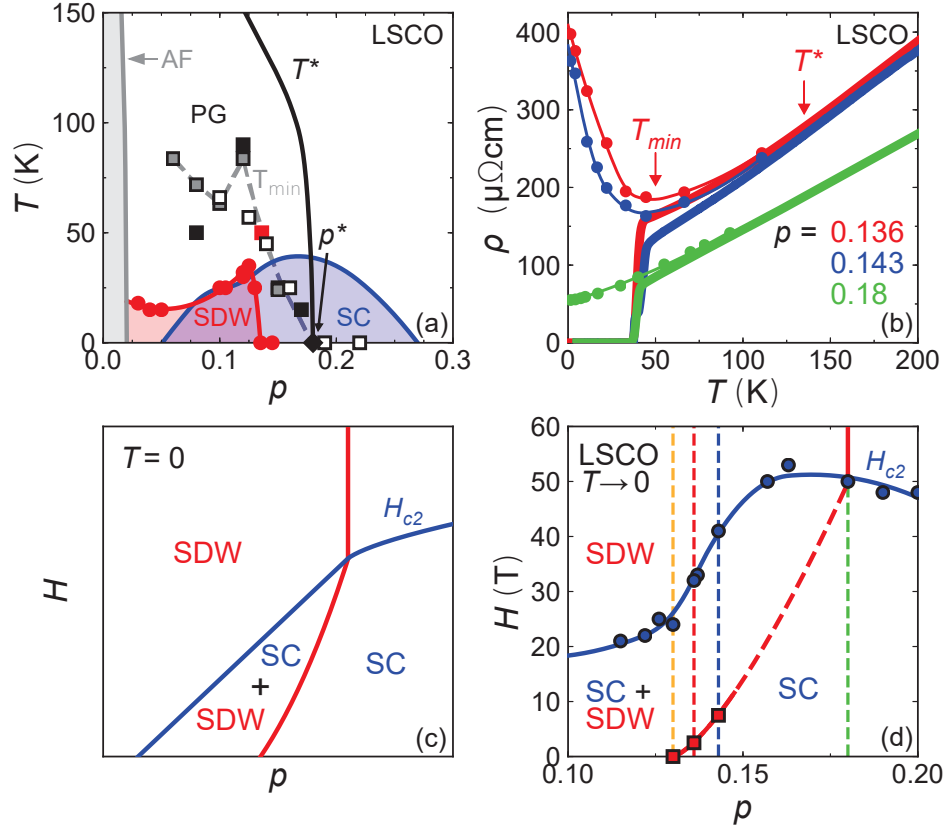


FIGURE 3.12 (a) Diagramme de phase température-dopage du LSCO. On y retrouve la phase supraconductrice (SC), l'isolant de Mott antiferromagnétique (AF), l'onde de densité de spin (SDW) et la phase pseudogap (PG) présente sous T^* et se terminant au dopage critique $p^* \simeq 0.18$ (losange noir). Les cercles rouges[35] délimitent l'étendue de l'onde de densité de spin à champ magnétique nul. Les carrés indiquent T_{min} , la température à laquelle la remontée de la résistivité débute, dans des échantillons où la supraconductivité a été supprimée avec un champ magnétique (carrés noirs de la Réf. [18], carré rouge du panneau (b)), avec l'ajout d'impuretés de zinc (carrés blancs[30]) ou avec ces deux méthodes combinées (carrés gris[36]). (b) Résistivités électriques de trois des échantillons mesurés lors de cette étude, telles que rapportées dans la Réf. [25]. Les larges traits continus sont les courbes à champ nul et les points ont été pris à 55 T (66 T pour l'échantillon à $p = 0.18$). Les flèches indiquent T_{min} et T^* pour l'échantillon à $p = 0.136$. (c) Diagramme de phase champ magnétique-dopage théorique à $T = 0$ [37]. La compétition entre la supraconductivité et l'onde de densité de spin peut être observée à travers le fait que la gamme de dopage sur laquelle l'ODS s'étend est réduite à l'intérieur de la phase supraconductrice. (d) Diagramme de phase champ magnétique-dopage expérimental du LSCO à $T \rightarrow 0$. Les valeurs de H_{c2} (cercles bleus) ont été obtenues avec la procédure décrite dans la Réf. [38] et les carrés rouges proviennent de mesures de diffraction de neutrons[39, 33]. Les lignes pointillées verticales indiquent les dopages des quatre échantillons mesurés lors de la présente étude.

dont les résistivités à haute température diffèrent par un facteur de moins de 2, indique clairement que des physiques différentes opèrent à ces deux points du diagramme de phase. Jusqu'à présent, la présence ou absence du pseudogap a été considérée comme la principale différence qui explique les différents comportements.

Les mesures de conductivité thermique présentées dans la prochaine section ont été effectuées avec les mêmes contacts que les mesures électriques. Lorsque les transports électriques et thermiques d'un échantillon seront comparés à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz, il n'y aura donc pas d'incertitude liée à des géométries de contacts différentes. Les mesures thermiques seront donc aussi nécessairement faites avec la même orientation cristalline, c'est-à-dire dans le plan $a - b$ orthorhombique avec le champ magnétique appliqué hors-plan, selon l'axe c .

3.2.2 Conductivité thermique

Une sélection des données de conductivité thermique en fonction de la température des quatre échantillons mesurés prises à différentes amplitudes de champ magnétique est présentée à la Fig. 3.13. Les données sont montrées en totalité dans l'Annexe A. Sous 0.4 K, les données sont bien décrites par des *fits* en loi de puissance de la forme $\kappa/T = a + bT^c$, où $a \equiv \kappa_0/T$. Les paramètres obtenus sont listés dans l'Annexe A. La contribution phononique $\kappa_{ph} = bT^c$ est linéaire ($c = 1$) à $p = 0.18$ où le LSCO est un bon métal avec une grande densité de porteurs. Dans ce régime, les phonons sont fortement diffusés par les électrons, d'où la puissance $c = 1$ qui est aussi observée dans le Tl2201 surdopé[40]. À plus bas dopage, où la densité de porteurs est plus faible, les phonons sont moins diffusés et $c \geq 1$.

La Fig. 3.14(a) montre la dépendance en champ magnétique des termes résiduels électroniques κ_0/T extrapolés à l'aide des *fits* pour les quatre échantillons. Les courbes sont normalisées par la valeur de κ_0/T à champ nul respective de chaque échantillon. Tous les échantillons demeurent dans l'état supraconducteur sur toute la gamme de champ explorée, les champs critiques supérieurs H_{c2} étant plus grands que les plus hauts champs atteints (voir Fig. 3.12(d) pour les valeurs de H_{c2} des différents dopages). L'échantillon $p = 0.18$ montre une dépendance en champ typique d'un supraconducteur *d-wave*, c'est-à-dire une rapide augmentation en $H^{1/2}$ de la conductivité (effet Volovik[41]) due à l'excitation des quasiparticules à basse énergie près des noeuds dans le gap supraconducteur. Ce comportement n'est pas observé aux autres dopages. À $p = 0.13$, la conductivité résiduelle diminue de manière monotone avec le champ, un comportement déjà rapporté à ce dopage[42, 43]. La conductivité se dirigeant vers une faible valeur à haut champ indique que les quasiparticules conduisent mieux dans l'état supraconducteur que dans l'état normal et que ce dernier doit être assez résistif. Cette observation avait dans le temps été interprétée comme un signe que le LSCO était bel et bien un isolant à plus bas dopage dans la phase pseudogap[42, 43].

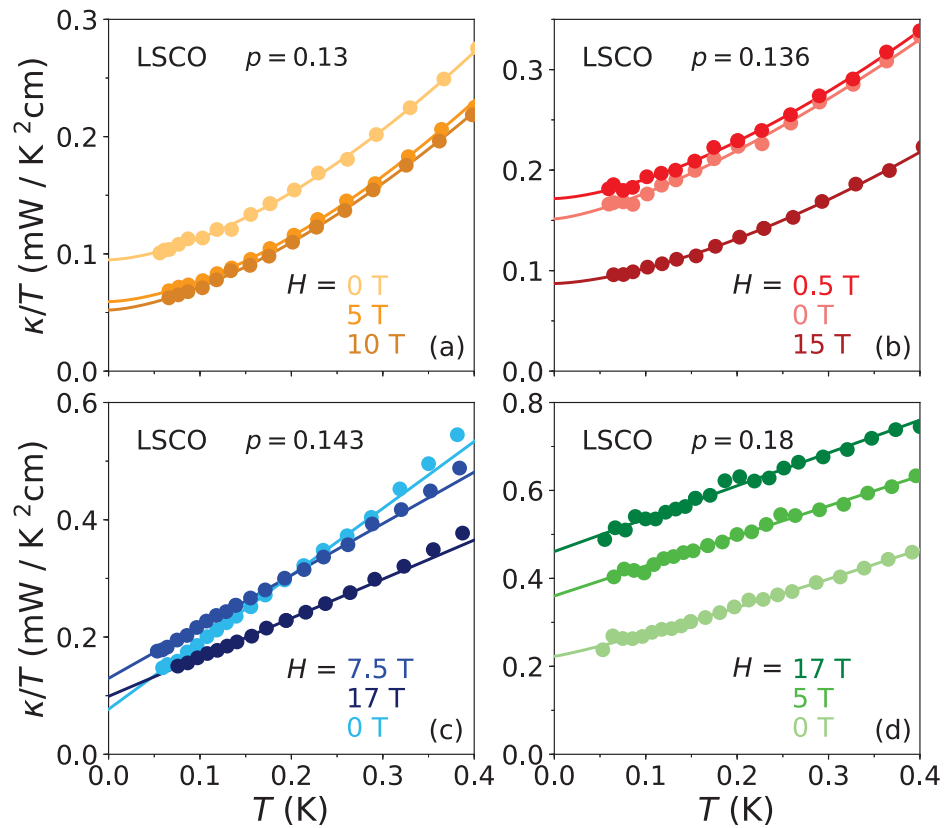


FIGURE 3.13 Conductivité thermique en fonction de la température pour différents dopages de LSCO et à différentes amplitudes de champ magnétique externe. Les lignes sont des *fits* aux données ayant la forme $\kappa/T = \kappa_0/T + bT^c$ où κ_0/T , b et c sont des paramètres libres. Pour $p = 0.18$, $c = 1$, tandis que $1 \leq c \leq 1.7$ pour les autres dopages. Des courbes additionnelles à des valeurs intermédiaires de champ sont montrées dans l'Annexe A, de même que les paramètres de *fit* pour toutes les courbes.

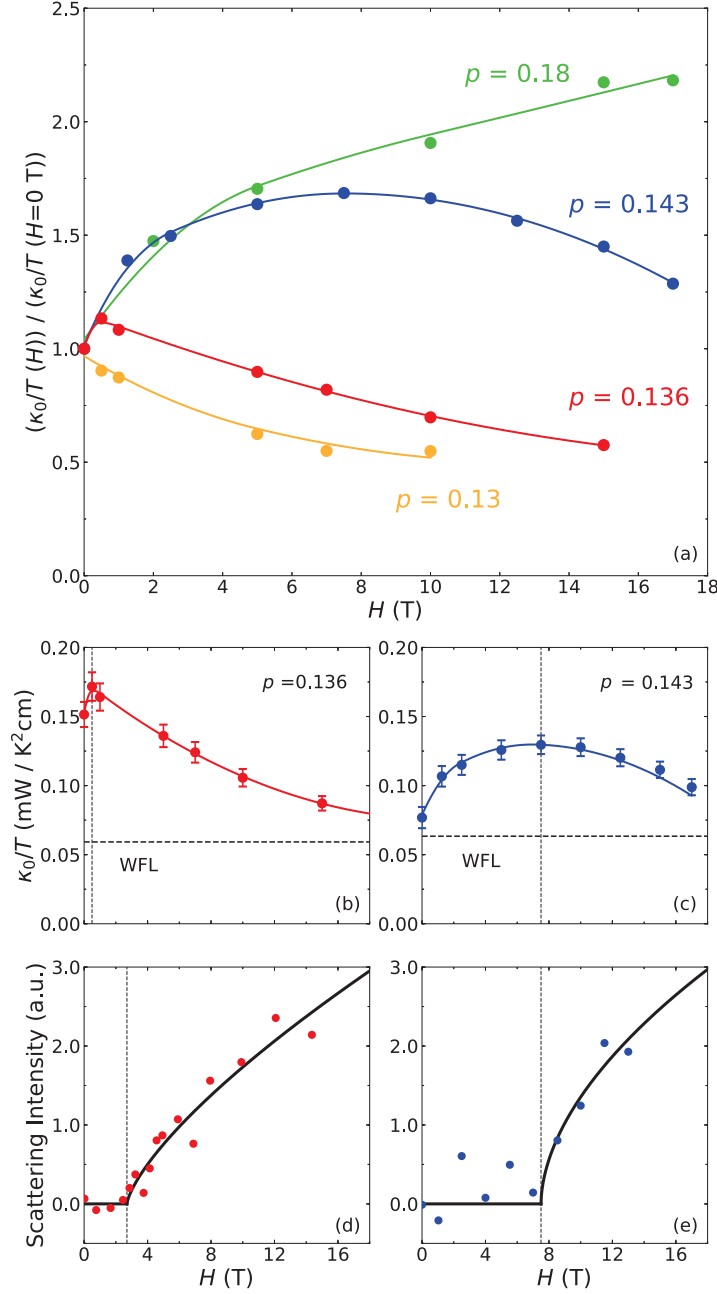


FIGURE 3.14 (a) Terme résiduel électronique κ_0/T de la conductivité thermique des quatre échantillons, normalisé par sa valeur à champ nul, en fonction du champ magnétique. Ces valeurs à température nulle sont extrapolées des données avec les *fits* montrés à la Fig. 3.13 et en Annexe A. (b-c) κ_0/T en fonction du champ magnétique pour les échantillons $p = 0.136$ et 0.143 . Les lignes pointillées horizontales indiquent les valeurs de la conductivité à haut champ $L_0/\rho(0)$ prédite par la loi de Wiedemann-Franz et les résistivités $\rho(0)$ obtenues à 55 T. Les lignes pointillées verticales indiquent les champs auxquels les courbes atteignent leur maximum. (d) Intensité de la diffraction des neutrons au vecteur d'onde de l'onde de densité de spin en fonction du champ magnétique[39] dans un gros échantillon duquel l'échantillon $p = 0.136$ a par la suite été taillé. La ligne verticale marque l'apparition de l'ODS à $H = 2.5$ T. (e) Même chose qu'en (d) pour un autre échantillon mesuré en diffraction des neutrons[33] duquel l'échantillon $p = 0.143$ a été taillé. L'ODS apparaît à $H = 7.5$ T à ce dopage.

Les comportements non monotones de κ_0/T en fonction du champ à $p = 0.136$ et 0.143 n'ont cependant jamais été observés et ne sont pas expliqués aussi facilement. La conductivité résiduelle augmente initialement en fonction du champ, atteint un maximum (à 7.5 T pour $p = 0.143$ et entre 0.5 et 1 T pour $p = 0.136$) et diminue par la suite. Cette découverte intéressante suggère que le champ magnétique engendre un changement fondamental de l'état normal vers lequel se dirige le LSCO à ces dopages. La croissance initiale de κ_0/T semble indiquer que l'état normal vers lequel se dirige le matériau au fur et à mesure que le champ affaiblit la supraconductivité est très conducteur, comme à $p = 0.18$. Quelque chose a cependant lieu à un certain champ critique qui fait en sorte que l'état normal devient moins conducteur et que la conductivité commence à redescendre pour se diriger vers une valeur basse à haut champ. Ce mécanisme cause donc une chute de la conductivité et, par le fait même, une remontée de la résistivité.

Il est pertinent de se questionner sur les basses valeurs à haut champ (à l'état normal) vers lesquelles les conductivités thermiques résiduelles des échantillons $p = 0.136$ et 0.143 semblent se diriger. La loi de Wiedemann-Franz, qui est respectée dans la phase pseudogap selon les résultats obtenus dans le Nd-LSCO[26], permet d'utiliser la résistivité $\rho(0)$ à laquelle les remontées de la résistivité saturent à $T \rightarrow 0$ à fort champ pour prédire le κ_0/T attendu dans l'état normal à haut champ. La relation $\kappa_0/T = L_0/\rho(0)$ et les valeurs de $\rho(0) = 412$ et $385 \mu\Omega\text{cm}$ à 55 T prédisent des $\kappa_0/T = 0.059$ et $0.063 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ au même champ à $p = 0.136$ et 0.143 respectivement. Ces valeurs sont représentées par des lignes pointillées horizontales aux Figs. 3.14(b) et (c). Dans les deux cas, les courbes semblent effectivement commencer à se diriger vers les prédictions à haut champ une fois passée la montée initiale et le champ critique. Ceci confirme que le mécanisme activé au champ critique, responsable de la chute de la conductivité thermique, est aussi responsable de la remontée de la résistivité électrique.

3.3 Discussion

3.3.1 Onde de densité de spin activée par le champ

À champ magnétique nul, l'onde de densité de charge dans le LSCO persiste jusqu'à un dopage $p_{\text{ODS}} \simeq 0.13$ [35], comme le montre le diagramme de phase à $H = 0$ (Fig. 3.12(a)). La compétition entre l'ODS et la supraconductivité[44, 45, 37] fait toutefois en sorte qu'appliquer un champ magnétique pour affaiblir la supraconductivité permet de retrouver l'ODS au-delà de $p = 0.13$ [33] (voir Figs. 3.12(c) et (d)).

Les échantillons $p = 0.136$ et 0.143 mesurés dans cette étude sont tous deux des morceaux qui ont été taillés de plus gros échantillons qui avaient été mesurés en diffraction de neutrons[39, 33]. Les

panneaux (d) et (e) de la Fig. 3.14 reproduisent ces données, qui ont déterminé que l'ODS s'active à partir de $H_{\text{ODS}} = 2.5$ et 7.5 T à $p = 0.136$ et 0.143 respectivement. Ces valeurs sont indiquées avec des lignes verticales et elles correspondent de très près aux emplacements des maxima dans κ_0/T désignés par les lignes verticales des panneaux (b) et (c). L'accord n'est pas le meilleur dans le cas de l'échantillon à $p = 0.136$, mais l'écart pourrait s'expliquer par une différence entre le dopage de l'échantillon actuel et le dopage moyen qui existait à travers l'échantillon parent soumis aux mesures de neutrons. Ceci pourrait facilement mener à un écart non négligeable vu la pente abrupte de $H_{\text{ODS}}(p)$ (voir la ligne rouge dans la Fig. 3.12(d)).

La bonne corrélation entre H_{ODS} et le maximum observé dans $\kappa_0/T(H)$ suggère fortement que l'onde de densité de spin est responsable de la remontée de la résistivité. Le fait qu'à $p = 0.13$, où l'ODS est déjà présente à champ nul, κ_0/T diminue de façon monotone lorsqu'un champ est appliqué appuie aussi ce scénario.

Il devrait être noté que le fait que la conductivité thermique décroît sous un champ magnétique croissant dans le LSCO lorsque l'ODS est présente est une conséquence directe de la compétition entre l'ODS et la supraconductivité dans ce matériau. Bien que le champ magnétique excite des quasiparticules qui portent la chaleur en affaiblissant la supraconductivité, cet affaiblissement a aussi pour effet de renforcer l'ODS qui elle va dégrader la conductivité de l'état normal sous-jacent au point de complètement annuler l'effet positif de l'augmentation de la densité de porteurs. Dans le Nd-LSCO, $\kappa_0/T(H)$ croît toujours en fonction du champ à l'intérieur de la phase pseudogap, même si l'ODS est toujours présente dans le pseudogap à $T = 0$. Dans ce matériau, la faible supraconductivité ne compétitionne pas avec l'onde de densité de spin. Celle-ci est donc déjà présente jusqu'à $p_{\text{ODS}} = p^*$ à champ magnétique nul[32] et n'est pas renforcée par le champ[33], étant déjà à pleine force. Il se trouve donc que le LSCO était le matériau parfait pour réussir à observer une chute de la conductivité au champ précis où l'ODS est activée par un champ externe. Dans un cuprate ayant une supraconductivité plus faible, l'ODS est toujours présente et les conductivités dans sa présence et en son absence ne pourraient pas être comparées. Dans un cuprate ayant une supraconductivité plus forte, l'ODS serait plus réprimée et un champ considérablement plus fort serait nécessaire pour l'activer au-delà du p_{ODS} à champ nul.

3.3.2 Étendue de l'onde de densité de spin

Le scénario théorique[37] illustré à la Fig. 3.12(c) suggère que p_{ODS} devrait croître avec le champ magnétique jusqu'à l'atteinte de l'état normal à H_{c2} . La dépendance en champ de p_{ODS} obtenue grâce aux mesures de diffraction de neutrons à bas champ[33] montre une augmentation importante p_{ODS} (de 0.13 à 0.143) avec seulement 7.5 T et semble compatible avec ce scénario. Une extrapolation jusqu'à H_{c2} du p_{ODS} déterminé expérimentalement à bas champ suggère qu'il pourrait atteindre

une valeur maximale de $p_{\text{ODS}} \simeq 0.18$ par le temps que la supraconductivité soit complètement supprimée à fort champ, tel qu'illustré à la Fig. 3.12(d). Cette valeur coïncide bien sûr avec $p^* \simeq 0.18$ pour le LSCO. Des mesures récentes de RMN et d'ultrasons[46] à fort champ détectent effectivement du magnétisme à basse température jusqu'à $p \simeq 0.19$, en accord avec $p_{\text{ODS}} = p^*$ en l'absence de la supraconductivité dans le LSCO. Les diagrammes de phases déterminés à l'aide ces résultats sont montrés à la Fig. 3.15. Ceci permet d'expliquer la similarité entre les comportements du Nd-LSCO et du LSCO lors de mesures à champ intense. Même si le LSCO ne contient une onde de densité de spin que sous $p_{\text{ODS}} \simeq 0.13$ à champ nul, l'ODS persiste jusqu'à p^* à champ intense, comme dans le Nd-LSCO (qui lui possède toutefois cette caractéristique même à champ nul).

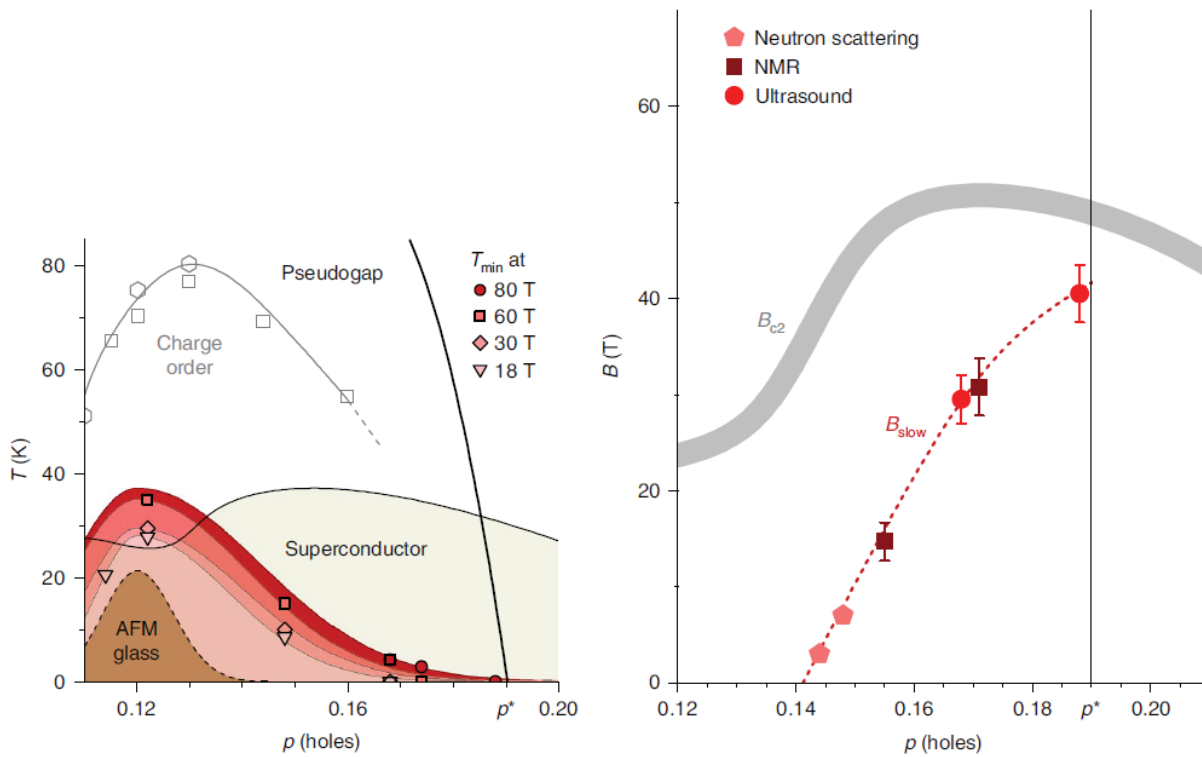


FIGURE 3.15 (Gauche) Diagramme de phase température-dopage du LSCO montrant l'étendue de l'ODS (notée *AFM glass*) sous différentes intensités de champ magnétique. La température sous laquelle se trouve l'ODS est déterminée par la température T_{\min} où la vitesse du son atteint un minimum. Les résultats montrent que l'ODS s'étend jusqu'à p^* lorsque un champ magnétique suffisamment grand pour supprimer la supraconductivité est appliqué. (Droite) Diagramme de phase champ magnétique-dopage expérimental du LSCO analogue à celui montré à la Fig. 3.12. Le champ magnétique auquel l'ODS apparaît, donné ici par le champ qui marque le début des fluctuations de spin lentes B_{slow} , a été déterminé à l'aide de mesures de RMN et de la vitesses du son effectuées à plus haut dopage et à plus haut champ que les mesures de diffraction de neutron initiales. Les résultats sont en relativement bon accord avec le scénario où $H_{\text{ODS}} = H_{c2}$ à p^* . Figure tirée de la Réf. [46]. Cet ouvrage prend plutôt $p^* = 0.19$ comme dopage critique du pseudogap dans le LSCO.

La substitution d'une petite fraction du cuivre par du zinc dans le LSCO est une autre alternative pour affaiblir l'état supraconducteur. La diffraction de neutrons a démontré qu'une faible quantité de zinc peut faire passer le $p_{\text{ODS}} \simeq 0.13$ du LSCO pur à $p_{\text{ODS}} = 0.15$, toujours à champ nul[47]. Les mesures de spectroscopie à rotation de spin du muon (μSR) sont aussi capables de détecter l'ODS et elles trouvent $p_{\text{ODS}} \simeq 0.13$ à champ nul[48], comme les mesures de neutrons. Elles montrent qu'un fort dopage en zinc permet de pousser le magnétisme jusqu'à $p \simeq 0.19$ tout au plus[49]. Des mesures de résistivité sur des échantillons où la supraconductivité est affaiblie avec du zinc plutôt qu'avec un champ magnétique permettent aussi d'observer des remontées à basse température jusqu'à $p = 0.16$ [30]. Le mécanisme utilisé pour supprimer la supraconductivité n'affecte donc pas les conclusions que les remontées dans la résistivité nécessitent l'ODS et que le magnétisme à basse température est présent partout à l'intérieur de la phase pseudogap, même jusqu'à p^* , lorsque compétition venant de la supraconductivité est enlevée. Le fait déjà soulevé[36] que la température T_{min} à laquelle les remontées débutent et la température T_{ODS} sous laquelle l'ODS existe sont toutes deux à leur maximum à $p = 0.12$ (voir Fig. 3.12(a)) suggère aussi que les deux sont liés.

3.3.3 Pseudogap et ODS

Bien que l'idée que $p_{\text{ODS}} = p^*$ dans le LSCO en l'absence de supraconductivité semble bien supportée et que tel semble être le cas dans le Nd-LSCO[32] même quand la supraconductivité est intacte, il faut bien distinguer la phase pseudogap et le magnétisme de l'ODS. $T^* \gg T_{\text{ODS}}$ dans ces deux matériaux et la phase pseudogap n'est pas en soi une phase magnétique. La déviation de la linéarité (vers le haut) que la résistivité subit en passant sous T^* peut être attribuée à la perte de porteurs survenant en entrant dans la phase pseudogap [27, 21]. Cependant, la remontée prononcée de la résistivité à basse température, elle, requiert un ingrédient additionnel, probablement de la diffusion sur les spins ou la corrélation entre spins, fournie par le magnétisme de l'onde de densité de spin.

Il est intéressant de tenter de séparer les effets de la phase pseudogap et de l'onde de densité de spin sur le transport électronique à $T \rightarrow 0$. Pour ce faire le transport dans trois différents scénarios doit être comparé : sans le pseudogap, avec le pseudogap seul et avec le pseudogap et l'ODS combinés. Puisque les trois scénarios ne se réalisent pas simultanément à $T \rightarrow 0$, il est nécessaire d'extrapoler différents régimes vers la température nulle.

La Fig. 3.16(a) montre comment extrapoler la résistivité résiduelle à $T \rightarrow 0$ qui devrait être observée dans l'état normal pour les trois scénarios dans le LSCO à $p = 0.143$. La loi de Wiedemann-Franz permet de convertir ces valeurs en conductivité thermique pour prédire la conductivité à l'état normal (à haut champ) pour les différents scénarios. Ces prédictions sont tracées à la Fig. 3.16(b) avec des exemples de dépendances en champ qui permettrait d'atteindre la conductivité à l'état

normal de chaque scénario. Sans pseudogap, la conductivité serait similaire à celle observée à $p = 0.18$, où le pseudogap n'est pas encore ouvert. Le pseudogap seul ferait en sorte que l'état normal soit moins conducteur, mais tout de même plus conducteur que l'environnement vu par les quasiparticules électroniques dans l'état supraconducteur. C'est seulement lorsque que l'ODS s'ajoute au pseudogap que la conductivité de l'état normal chute vers une valeur plus basse que la conductivité de l'état supraconducteur à champ nul. L'ODS doit bel et bien être en cause pour cette faible conductivité puisque les données semblent suivre la tendance « pseudogap seul » avant l'atteinte du champ H_{ODS} où elle est activée. La remontée de la résistivité montrée au panneau (a) dans une mesure à $H = 55$ T est donc due à l'ODS qui apparaît au-delà de 7.5 T, sans laquelle le pseudogap ne réussirait qu'à légèrement ralentir la diminution de la température.

Retourner à l'exemple du YBCO, qui avait initialement fait ressortir le fait que le pseudogap seul n'était pas suffisant pour causer ce phénomène, permet aussi de conclure que l'ODS était l'ingrédient manquant pour expliquer les remontées dans la résistivité. Malgré un $p^* \simeq 0.19$, ce n'est qu'à $p \leq 0.08$ qu'une remontée peut être observée dans la résistivité à fort champ, aucune remontée n'ayant lieu à $p = 0.11$, par exemple[31](voir la Fig. 3.10). Dans ce matériau, l'ODS persiste effectivement seulement jusqu'à $p_{\text{ODS}} = 0.08$ [50] puisque l'onde de densité de charge compétitionne avec l'ODS et l'empêche de se former pour $0.08 > p > 0.16$. Cette observation va donc dans le même sens que la proposition faite plus haut.

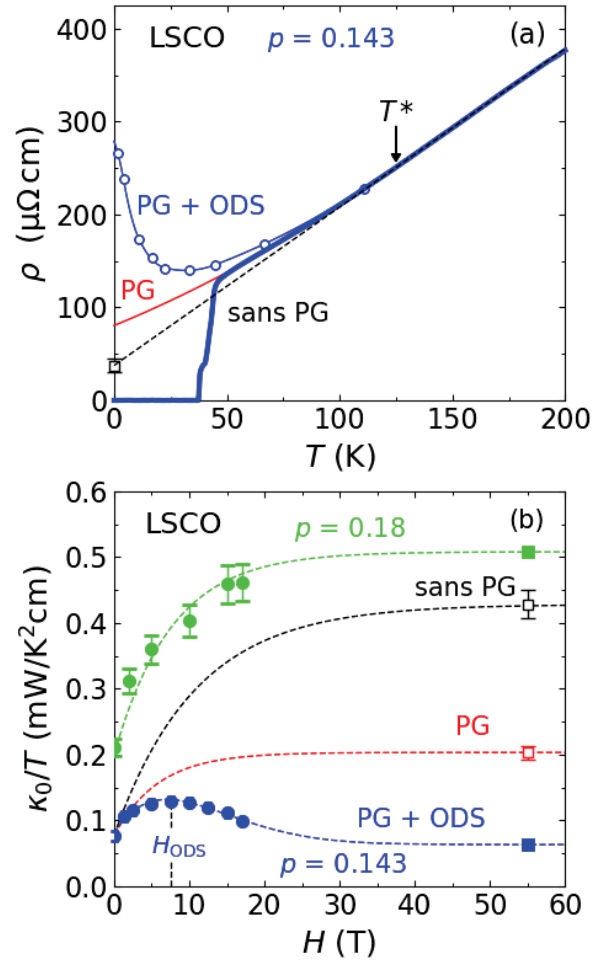


FIGURE 3.16 Exercice visant à séparer les effets de la phase pseudogap et de l'ODS sur le transport électronique. (a) Résistivité électrique du LSCO à $p = 0.143$ à champ nul (ligne bleue) et à $H = 55$ T (points bleus ouverts). La ligne noire extrapole le comportement linéaire trouvé au-delà de T^* vers $T \rightarrow 0$ et permet de prédire la valeur de la résistivité résiduelle si le pseudogap ne s'ouvrait jamais. La ligne rouge extrapole le comportement tout juste sous T^* où la déviation de la linéarité débute et permet de prédire la valeur résiduelle $\rho(0)$ si seul le pseudogap affectait le transport (PG). Les données à champ intense donnent le vrai comportement à $T \rightarrow 0$ lorsque le pseudogap et l'ODS (activée par le champ) affectent le transport (PG + ODS). (b) Les valeurs de résistivité résiduelle extrapolées en (a) et la loi de Wiedemann-Franz permettent de prédire la conductivité thermique dans l'état normal à haut champ dans ces trois scénarios (carrés à 55 T, scénarios identifiés par le mêmes couleurs qu'en (a)). Sans pseudogap, la conductivité thermique à $p = 0.143$ ressemblerait effectivement à celle à $p = 0.18$ (en vert), où le pseudogap ne s'est pas encore ouvert. Une fois le pseudogap ouvert, la conductivité chute d'un facteur d'environ deux en raison de la chute de la densité de porteur sous p^* . Avec le pseudogap et l'ODS (le scénario réel), la conductivité de l'état normal est presque 4 fois inférieure à celle dans le cas du pseudogap seul. Le champ magnétique auquel la courbe mesurée (points bleus) s'écarte de la tendance PG pour rejoindre la valeur PG + ODS à l'état normal est précisément le champ magnétique auquel la diffraction de neutron voit l'apparition de l'ODS dans cet échantillon. Les lignes pointillées sont simplement des exemples d'évolutions permettant d'atteindre les valeurs à l'état normal respectives.

3.4 Conclusion du projet

La conductivité thermique électronique du cuprate supraconducteur LSCO, mesurée à des dopages sous le dopage critique $p^* \simeq 0.18$ de la phase pseudogap, mais au-delà du dopage maximal $p_{\text{ODS}} = 0.13$ jusqu'auquel l'onde de densité de spin persiste à champ magnétique nul, commence à chuter une fois le champ magnétique augmenté au-delà du champ d'activation de l'ODS. Ce déclin du transport thermique causé par l'ODS, combiné avec le fait que les remontées de la résistivité à basse température sont absentes dans les cas où la phase pseudogap et l'ODS ne coïncident pas à basse température, indique que le magnétisme de l'ODS est le principal ingrédient nécessaire pour avoir des remontées de la résistivité. Ces dernières ne sont donc pas des signatures de la phase pseudogap, strictement parlant.

Puisqu'une très grande partie de la phénoménologie des cuprates dopés en trous semble être qualitativement universelle, il serait intéressant de tenter de reproduire les observations de cette étude dans un autre cuprate où l'ODS n'occupe pas par défaut l'entièreté du régime basse température de la phase pseudogap. Cela impliquerait de trouver les bons paramètres de contrôle (champ magnétique, dopage en impureté ou autre) pour affaiblir la supraconductivité et/ou renforcer l'ODS, d'utiliser des sondes du magnétisme pour bien caractériser l'effet de ces paramètres sur l'étendue de l'ODS dans le diagramme de phase du matériau en question et, finalement, d'effectuer des mesures de transport thermique, à l'intérieur de la phase supraconductrice, en variant les bons paramètres de manière à mesurer de part et d'autre de la transition où le magnétisme apparaît.

Les résultats présentés lancent aussi un certain avertissement à propos de comment les mesures à champs magnétiques intenses sont souvent abordées dans le domaine des cuprates. Une idée souvent exprimée, mais qui semble maintenant être parfois dangereuse, est que l'application d'un fort champ pour supprimer la supraconductivité a pour seul effet d'éliminer celle-ci et de révéler l'état normal sous-jacent, sans changer la nature de cet état normal. Bien que certains éléments du diagramme de phase des cuprates (autres que la supraconductivité) semblent effectivement être très insensibles au champ, peu importe l'intensité, d'autres, comme l'onde de densité de spin, voient les frontières de leur territoire se déplacer. Comme l'a montré ce chapitre, il est risqué d'essayer faire des liens entre un comportement observé à fort champ et les phases présentes dans un diagramme de phase connu principalement à bas champ.

Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur du ruthénate de strontium

La découverte d'une supraconductivité non conventionnelle dans le premier cuprate supraconducteur par Bednorz et Müller en 1986[10] fut un point tournant dans l'histoire de la supraconductivité et, ce, pour plusieurs raisons. En plus d'avoir catalysé la rapide expansion d'une nouvelle famille de supraconducteurs qui a à répétition battu le record de plus haute température critique observée, cette découverte a aussi été une source d'inspiration pour des chercheurs tentant d'identifier d'autres classes de matériaux susceptibles de cacher une supraconductivité non conventionnelle.

L'étude de potentiels analogues aux cuprates a mené à la découverte d'un matériau qui, à lui seul, a été au centre de l'une des plus grandes intrigues du domaine au cours du dernier quart de siècle : le ruthénate de strontium (Sr_2RuO_4). Un matériau facile à obtenir en cristaux très purs, celui-ci est un système idéal pour tester notre compréhension de la supraconductivité non conventionnelle. Pourtant, l'histoire du Sr_2RuO_4 est tout sauf claire et linéaire. Ce chapitre survolera les causes du grand engouement pour ce matériau et présentera un projet qui avait pour but de mieux cerner la symétrie du paramètre d'ordre de son mystérieux état supraconducteur.

4.1 Revue de la littérature

4.1.1 Découverte et propriétés fondamentales du Sr_2RuO_4

Suite à la découverte du premier cuprate supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$ (LBCO) en 1986[10], de grands efforts ont été faits pour explorer des systèmes similaires en espérant trouver d'autres supraconducteurs non conventionnels. Les plans CuO ayant rapidement été identifiés comme un ingrédient clé pour générer la supraconductivité à haute température, une grande partie des efforts ont consisté à trouver différentes façons d'empiler ceux-ci. La famille des cuprates s'est agrandie en peu de temps, révélant des températures critiques T_c au-delà de 150 K seulement quelques années après la découverte initiale.

Malgré le succès connu par la recherche d'autres cuprates et l'importance perçue du cuivre comme ingrédient central, certains ont plutôt choisi de miser sur le côté bidimensionnel et d'explorer des matériaux sans cuivre possédant aussi des états électroniques 2D. Certains métaux de transition étaient déjà reconnus pour avoir des oxydes qui s'organisent en plans 2D dans une structure de pérovskite, comme les cuprates. Entre autres, les oxydes de ruthénium, ou ruthénates, étaient étudiés à IBM Zürich aussi tôt qu'en 1988 par Bednorz et Maeno. Le matériau qui fait l'objet de ce chapitre, le ruthénate de strontium Sr_2RuO_4 était connu de ces chercheurs dès 1992. La Fig. 4.1 illustre la structure cristalline tétragonale qu'il partage avec le premier cuprate LBCO.

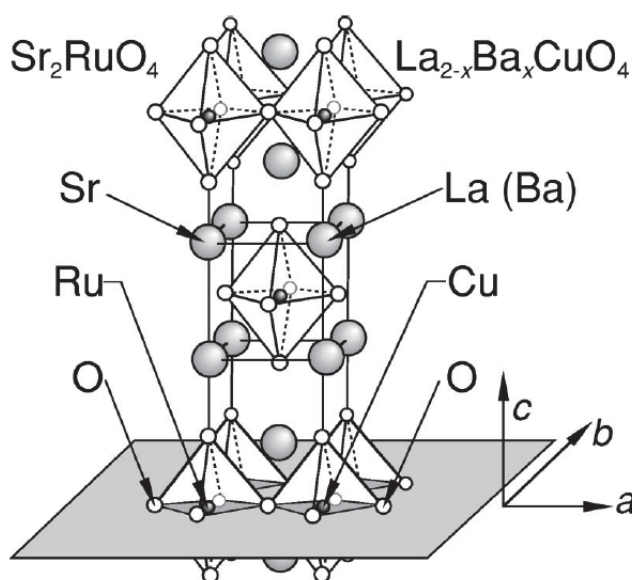


FIGURE 4.1 Structure cristalline du Sr_2RuO_4 , qui est aussi celle du premier cuprate LBCO. Des plans RuO sont les analogues des fameux plans CuO des cuprates. Figure tirée de la Réf. [12].

Initialement, aucune supraconductivité n'avait été détectée dans les monocristaux disponibles de Sr_2RuO_4 lors de mesures allant aussi bas en température que 4.2 K. Ceci n'avait pas été considéré comme une surprise puisque le ruthénate de strontium est un bon métal et que les cuprates non dopés, eux, sont des isolants. Le matériau ne semblait pas être un si bon analogue des cuprates et il perdit brièvement l'attention des chercheurs.

C'est en 1994 que le début de ce qui semblait être une transition supraconductrice fut observé à très basse température en chaleur spécifique dans des échantillons polycristallins. Ces échantillons n'étaient cependant pas assez bons pour pouvoir observer une résistivité nulle aux plus basses températures atteignables. La résistivité et la susceptibilité des monocristaux initiaux ont par la suite été remesurées à plus basse température et ont révélé que le Sr_2RuO_4 était bel et bien supraconducteur sous environ 1 K[51]. Cette température critique est évidemment beaucoup plus basse que ce qui peut être observé dans les cuprates. De plus, le fait que l'état supraconducteur apparaît dans le ruthénate de strontium non dopé qui est déjà métallique suggérerait que cette supraconductivité pouvait potentiellement être d'une autre origine que celle des cousins à base de cuivre.

La résistivité électrique du ruthénate de strontium révèle toutefois une similitude importante avec les cuprates : une grande anisotropie de la conduction. La résistivité dans les plans RuO est beaucoup plus faible que la résistivité hors-plan, comme le montre la Fig. 4.2. La résistivité a un comportement métallique typique de décroissance lorsque la température diminue sous 300 K, alors que la résistivité hors-plan se comporte ainsi seulement sous 130 K. Dans les deux cas, la résistivité a une dépendance quadratique en température sous 20 K, tel qu'attendu dans un liquide de Fermi. Dans ce régime, l'anisotropie de la résistivité électrique est indépendante de la température.

Puisque le Sr_2RuO_4 stœchiométrique ne requiert pas de dopage pour devenir supraconducteur, il est relativement facile (comparé aux cuprates supraconducteurs issus du dopage d'isolants de Mott parents) d'obtenir des échantillons très propres et les procédés de croissance ont effectivement été optimisés rapidement. La qualité des échantillons a permis d'étudier en détail la surface de Fermi de l'état normal métallique du ruthénate de strontium, entre autres à l'aide de mesures d'ARPES[53] et d'oscillations quantiques[54].

La surface de Fermi maintenant bien connue est illustrée à la Fig. 4.3. Compte tenu de la nature bidimensionnelle du matériau, c'est sans surprise qu'on y retrouve uniquement des surfaces ouvertes alignées le long de l'axe c . La surface de Fermi est constituée d'un feuillet de trous α situé aux coins de la zone de Brillouin et de deux feuillets d'électrons, β et γ , centrés au point Γ . Il faut noter que la texture des feuillets dessinés à la Fig. 4.3 est exagérée par un facteur 15 et que la dispersion réelle le long de l'axe c est encore plus faible qu'illustrée. Tel que suggéré par le transport électrique, le Sr_2RuO_4 a une physique fortement 2D.

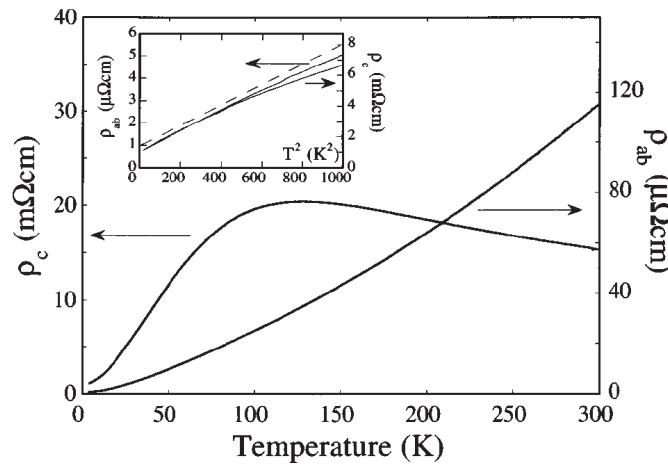


FIGURE 4.2 Anisotropie de la résistivité électrique du Sr_2RuO_4 . La résistivité dans les plans RuO_4 , ρ_{ab} , est beaucoup plus faible que la résistivité hors-plan, ρ_c (bien noter la différence entre les échelles gauche et droite). En encart, la dépendance quadratique en température de la résistivité sous 20 K est mise en évidence en traçant celle-ci en fonction de T^2 . Figure tirée de la Réf. [52].

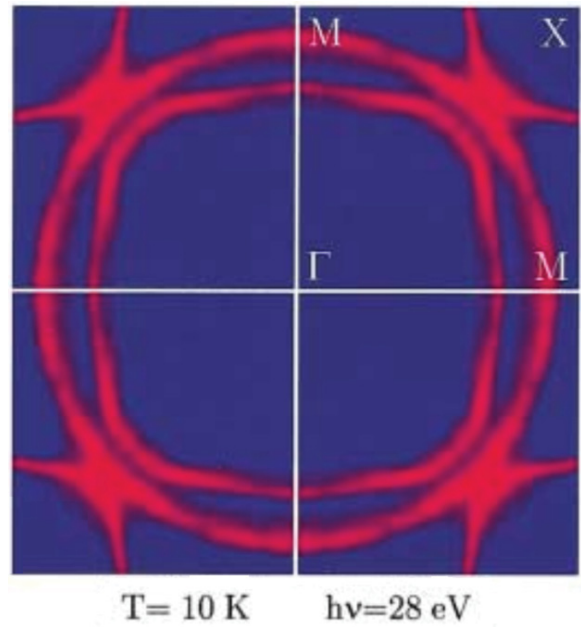
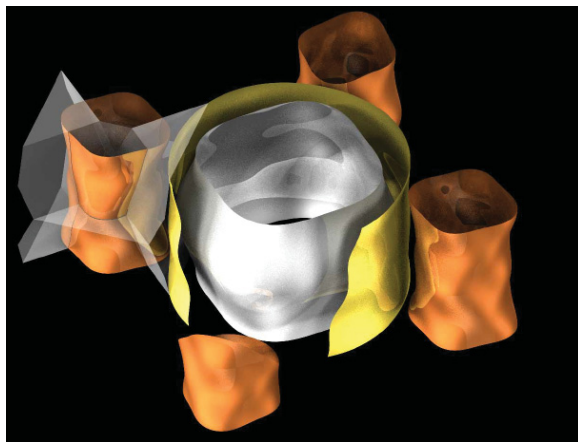


FIGURE 4.3 Surface de Fermi du Sr_2RuO_4 (Gauche) Image 3D montrant la surface de Fermi complète. Aux coins de la zone de Brillouin se trouve la surface de trous α (en orange), alors que les deux surfaces d'électrons, β (en blanc) et γ (en jaune) se trouvent au centre. La texture des feuillettes est exagérée par un facteur 15 pour permettre de voir la faible dispersion le long de l'axe vertical. Figure tirée de la Réf. [54]. (Droite) Coupe 2D de la surface de Fermi telle que mesurée par ARPES, montrant à quel point la surface γ est presque parfaitement cylindrique. Figure tirée de la Réf. [53].

Si l'état normal du ruthénate de strontium semble être un liquide de Fermi assez typique et facile à déchiffrer, qu'en est-il de son état supraconducteur? Très tôt, il est devenu évident que le Sr_2RuO_4 est un supraconducteur non conventionnel. La preuve se trouvait dans la dépendance de la température critique sur la quantité d'impuretés non magnétiques dans le matériau. La Fig. 4.4(a) montre cette relation, en prenant la résistivité résiduelle à température nulle comme indicateur de la quantité d'impuretés.

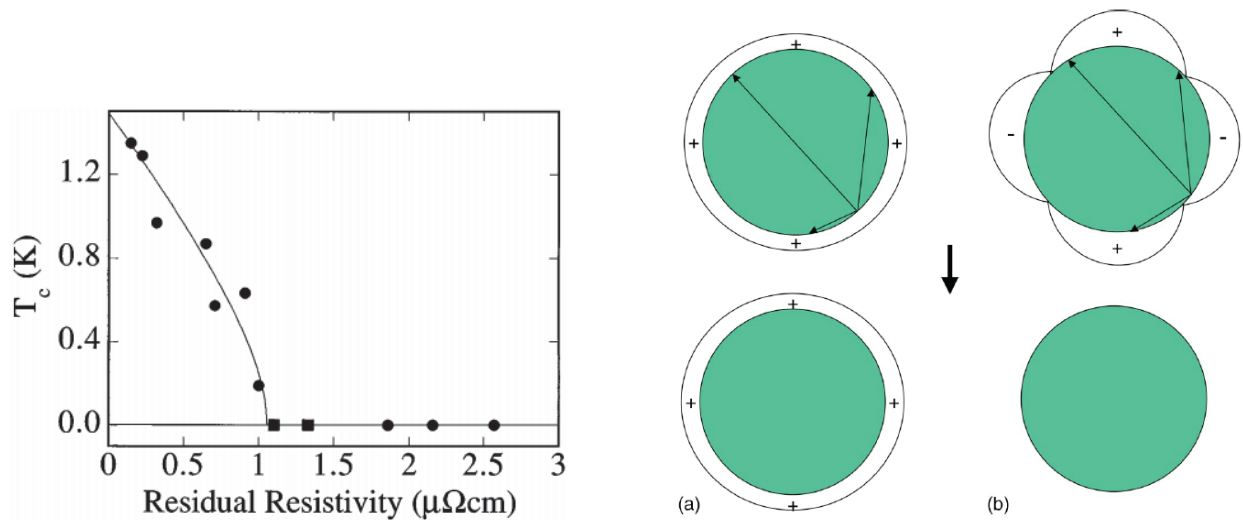


FIGURE 4.4 (Gauche) Dépendance de la température critique du Sr_2RuO_4 sur la quantité d'impuretés. Figure tirée de la Réf. [55]. (Droite) Schéma illustrant l'effet de la diffusion de paires de Cooper sur l'amplitude du gap supraconducteur dans le cas d'un gap isotrope *s-wave* (a) et d'un gap anisotrope *d-wave* (b). En haut, la dépendance en \vec{k} de l'amplitude des gaps autour d'une surface de Fermi (en vert) est illustrée et la phase des gaps est indiquée par les signes. Les processus de diffusion déplaçant des paires de Cooper entre des points où le gap a des amplitudes différentes engendrent le moyennage de celui-ci. Les schémas du bas illustrent le fait que ce moyennage n'affecte pas le gap isotrope, alors qu'il détruit le gap anisotrope. Figure tirée de la Réf. [12]

Le fait que la température critique chute à zéro (et donc que la supraconductivité disparaisse) dès que la résistivité résiduelle augmente au-delà de $1 \mu\Omega\text{cm}$ (une valeur assez faible) indique que l'état supraconducteur a une très faible tolérance aux impuretés non magnétiques. Ce phénomène est observable lorsqu'un supraconducteur possède un gap anisotrope. Les impuretés dans le matériau diffusent les paires de Cooper et, lorsque celles-ci se déplacent entre des points où le gap a des amplitudes différentes, cette diffusion a pour effet de moyenner le gap. Lorsqu'il y a assez d'impuretés et de diffusion, un gap anisotrope ayant des changements de signe peut être moyenné à zéro et disparaître. Si le gap est isotrope, une telle diffusion n'a aucun effet. La Fig. 4.4(b) montre les exemples simples des gaps *s-wave* (conventionnel) et *d-wave* (non conventionnel).

L'intérêt pour le ruthénate de strontium d'un point de vue fondamental est très clair. Il est un

liquide de Fermi caractérisé en détail et disponible en cristaux très propres qui possède aussi un état supraconducteur non conventionnel. Ceci en fait le système parfait pour tester notre compréhension de la supraconductivité non conventionnelle.

4.1.2 Un état supraconducteur exotique ?

La grande attention portée au Sr_2RuO_4 est principalement une conséquence de quelques résultats, arrivés assez tôt, qui laissaient présager que son état supraconducteur était non seulement non conventionnel, mais aussi hautement particulier.

Avant même que l'état supraconducteur passe à un scrutin plus profond, certains théoriciens avaient prédit un appariement des électrons en triplets en basant leur raisonnement sur les propriétés de l'état normal. En 1995, Rice et Sigrist soulignent les similitudes entre le Sr_2RuO_4 et l'hélium-3 liquide, qui a un état superfluide triplet[56]. Un an plus tard, Baskaran suggère que le ruthénate de strontium est près d'une transition de Mott et qu'un couplage de Hund favoriserait une corrélation en triplets entre les électrons, ce qui en ferait un supraconducteur *p-wave*[57].

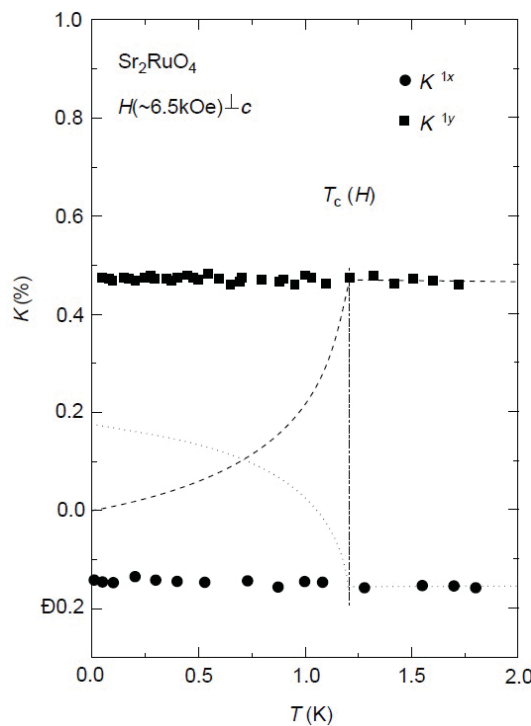


FIGURE 4.5 Déplacement de Knight dans le Sr_2RuO_4 en fonction de la température. Les lignes pointillées indiquent le comportement attendu pour des paires de Cooper avec des états singulets. Les données ne montrent aucun signe de la chute attendue sous $T_c \simeq 1.2$ K dans ce scénario. Figure tirée de la Réf. [58].

Le résultat expérimental le plus frappant qui a laissé croire que le ruthénate de strontium a un état supraconducteur exotique et qui supportait l'idée de paires de Cooper avec des états triplets provient de mesures de RMN[58]. Le déplacement de Knight K mesuré en RMN est proportionnel à la susceptibilité des spins électroniques. Dans un supraconducteur (conventionnel ou non) où les paires de Cooper sont des singulets, la susceptibilité chute sous T_c au fur et à mesure que les électrons s'apparient en paires sans spin. Comme le montre la Fig. 4.5, aucun signe de ce comportement n'a été vu. La susceptibilité étant constante en refroidissant sous T_c , la conclusion immédiate est que les électrons sont appariés en triplets. Quelques années plus tard, des mesures de « déplacement de Knight des neutrons » (mesures de diffusion de neutrons polarisés en spin) ont obtenu un résultat similaire qui menait à la même conclusion[59].

Le second résultat expérimental majeur fut l'observation d'un faible magnétisme accompagnant l'état supraconducteur. Des mesures de spectroscopie à rotation de spin du muon (μ SR) ont détecté une nouvelle contribution au temps de relaxation apparaissant sous T_c (Fig. 4.6) et ce, dans différents échantillons avec différentes températures critiques[60]. Ceci indiquait que des champs spontanés apparaissent simultanément à la supraconductivité et que l'état supraconducteur du Sr_2RuO_4 brise la symétrie par renversement du temps. Des mesures de l'effet Kerr polaire [61] ont aussi pu détecter la signature d'une brisure de la symétrie par renversement du temps.

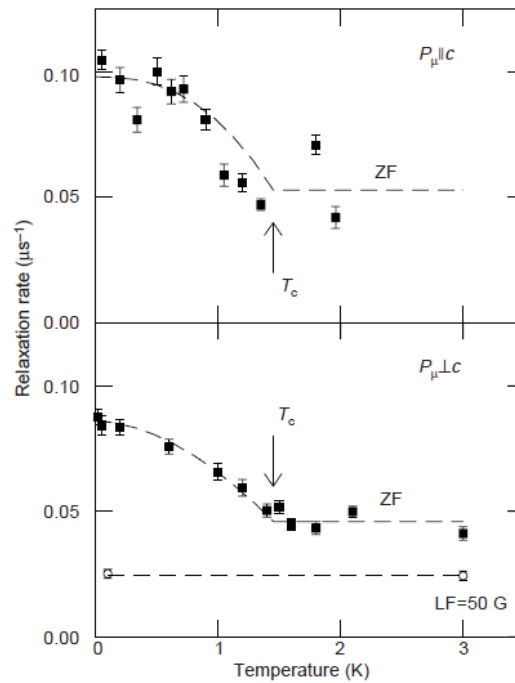


FIGURE 4.6 Temps de relaxation des muons dans le Sr_2RuO_4 en fonction de la température pour différentes polarisations initiales P_μ . Une nouvelle contribution apparaît sous T_c , signalant l'apparition de champs spontanés dans l'état supraconducteur. Figure tirée de la Réf. [60].

L'idée que le ruthénate de strontium peut avoir un état supraconducteur triplet qui brise la symétrie par renversement du temps a captivé la communauté et a guidé la recherche sur ce matériau pendant près de deux décennies. Ces deux caractéristiques en feraient un supraconducteur *p-wave*. Plus précisément, l'état *p-wave* qui admet ces deux propriétés est celui ayant un vecteur- $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ [62, 63, 64], aussi appelé l'état $p_x \pm ip_y$ (le formalisme du *d-vector* dans le contexte du Sr_2RuO_4 est expliqué dans la Réf. [12]). L'intérêt pour ce type de supraconductivité ne provient pas uniquement de la rareté de la réalisation d'un tel état dans un système réel. Une conséquence topologique d'un état *p-wave* est la présence de fermions de Majorana [65], ce qui implique des applications potentielles en informatique quantique.

4.1.3 Un gap nodal ?

Même si l'état supraconducteur *p-wave* $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ est compatible avec les résultats plus haut, la symétrie de l'état supraconducteur du ruthénate de strontium demeure un sujet à débat [63, 64]. En effet, plusieurs observations expérimentales venues par la suite semblent incompatibles avec le scénario le plus mis à l'avant.

Un des principaux points problématiques est celui de la structure nodale du gap supraconducteur. L'état $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ proposé possède un gap sans noeuds [62], c'est-à-dire sans points où sa valeur est nulle sur la surface de Fermi. Or, des mesures de chaleur spécifique [66, 67, 68, 69], d'atténuation ultrasonore [70] et de longueur de pénétration [71] ont toutes détecté des excitations de basse énergie à très basse température, profondément dans l'état supraconducteur. Différents scénarios théoriques ont tenté d'expliquer la présence de ces excitations. Un scénario [72] attribue les excitations à une ligne de noeuds accidentels (pas imposés par la symétrie) horizontale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe *c* tétragonal. D'autres scénarios [73, 74, 75, 76] font intervenir des minima profonds dans le gap se trouvant le long de lignes verticales, parallèles à l'axe *c*. Les minima dans ces derniers scénarios varient en profondeur tout dépendant de la bande de la surface de Fermi sur laquelle ils se trouvent.

Les scénarios théoriques ont cependant de la difficulté à bien cerner les détails des mesures comme la chaleur spécifique et la conductivité thermique. La chaleur spécifique électronique du Sr_2RuO_4 est parfaitement linéaire à très basse température lorsque tracée comme C_e/T en fonction de *T*. Toutefois, il devrait y avoir des déviations à cette linéarité si les minima ont différentes profondeurs comme ce qui est proposé [73]. Dans la limite propre (qui est applicable dans ce matériau), la linéarité est attendue lorsque les minima sur toutes les bandes sont assez profonds pour atteindre des valeurs négatives du gap, et donc créer des noeuds (zéros) accidentels.

La conductivité thermique dans le plan *a* – *b* du Sr_2RuO_4 , elle, s'extrapole vers une large valeur

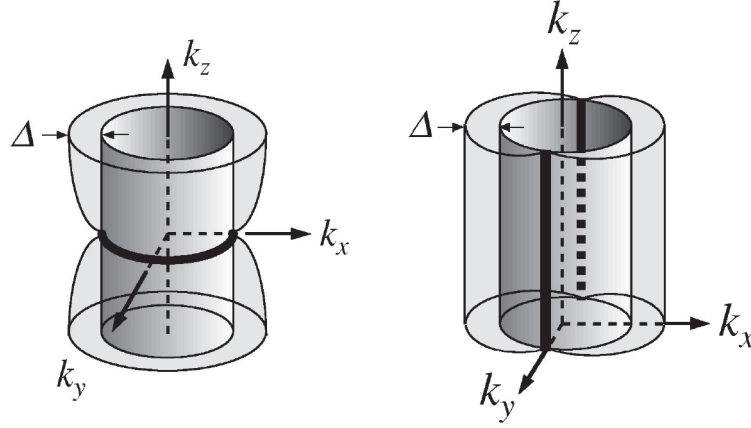


FIGURE 4.7 Exemples d’une ligne de noeuds horizontale (gauche) et de lignes de noeuds verticales (droite) dans un gap supraconducteur Δ sur une surface de Fermi cylindrique. Les lignes de noeuds sont représentées par les larges lignes noires. Figure tirée de la Réf. [12].

résiduelle κ_0/T à température nulle[77]. Cette valeur dépend très faiblement du niveau de diffusion sur des impuretés et varie peu même lorsque le taux de diffusion augmente par un facteur 10[77] (voir la Fig. 4.8). Ce comportement, parfois appelé conductivité thermique universelle, est typique des supraconducteurs nodaux dont les noeuds sont imposés par la symétrie[78, 79, 80, 81]. Il est entre autres observable dans les cuprates supraconducteurs[82]. Ce phénomène s’explique par la densité d’états linéaire en énergie des quasiparticules électroniques dans les régions de basse énergie près des noeuds, qui cause une compensation entre l’augmentation du nombre de quasiparticules et la diminution de leur libre parcours moyen lorsque le taux de diffusion augmente[80]. Il ne se produit pas dans des supraconducteurs *p-wave* sans noeuds[83, 84] (tel qu’illustré dans la Fig. 4.8), ni dans les supraconducteurs ayant des noeuds accidentels[85].

La chaleur spécifique et la conductivité thermique du ruthénate de strontium suggèrent donc que les quasiparticules de basse énergie dans ce matériau proviennent de noeuds dans le gap supraconducteur, et non de minima profonds. Cette question est d’une grande importance, puisque l’état chiral $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ souvent proposé n’a pas de noeuds imposés par la symétrie et qu’il n’admet pas naturellement des noeuds accidentels. De plus, puisque d’autres états qui ont été proposés ont des lignes de noeuds imposées par la symétrie qui sont horizontales (état *d-wave* chiral[88]) ou verticales (état *f-wave*[89, 90]), la présence et l’emplacement des noeuds sont des points importants devant être clarifiés. S’il y a des lignes de noeuds verticales imposées par la symétrie, le théorème de Blount[91] exclue carrément les états triplets comme le $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ [92].

Il n’y a présentement pas de consensus sur la direction selon laquelle de potentielles lignes de noeuds seraient alignées. Lorsque la chaleur spécifique est mesurée en fonction de l’angle d’un

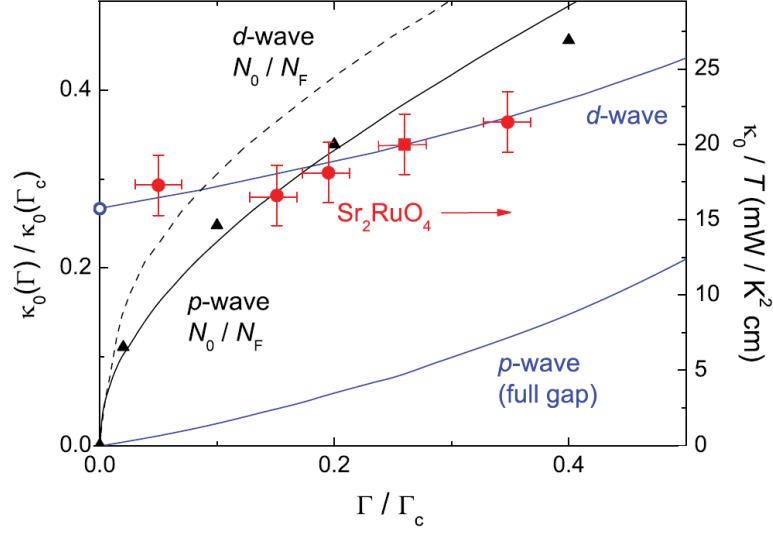


FIGURE 4.8 Terme résiduel en conductivité thermique κ_0/T en fonction du taux de diffusion sur les impuretés Γ , tous deux normalisés à 1 lorsque $\Gamma = \Gamma_c$, le taux de diffusion critique qui supprime la supraconductivité. Les valeurs expérimentales de κ_0/T sont tracées en rouge (cercles de la Réf. [77], carré de la présente étude) et il a été assumé que $\hbar\Gamma_c = k_B T_c$. Les lignes bleues sont des calculs théoriques pour un état *d-wave* [78] et pour un état *p-wave* sans noeuds [83]. Dans la limite propre où $\Gamma \rightarrow 0$, le terme résiduel disparaît pour un état *p-wave*, mais il atteint une valeur finie pour un état *d-wave*. Cette valeur (cercle bleu ouvert), calculée grâce à l'Équation 4.1, est de $\kappa_0/T = 15.8 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ dans le Sr_2RuO_4 (voir texte de la section Résultats). Les lignes noires sont la densité d'états à énergie nulle N_0 normalisée par la valeur dans l'état normal N_F (ligne pleine *p-wave* [84], ligne pointillée *d-wave* [79]). Les triangles noirs donnent N_0/N_F pour un état *p-wave* avec un minimum profond dans le gap ($\Delta_{\min} \simeq \Delta_{\max}/4$) [86]. Figure parue dans la Réf. [87].

champ magnétique dans le plan $a - b$, elle révèle un signal ayant une symétrie de rotation d'ordre 4 sous 0.25 K [68, 69]. Ceci serait compatible avec des lignes verticales le long de la direction ΓM . Dans le même régime de température, la conductivité thermique ne permet cependant pas de voir une telle dépendance angulaire [93, 94, 95]. L'atténuation ultrasonore est aussi plutôt isotrope dans le plan $a - b$ [70], ce qui ne serait pas attendu dans le cas de lignes de noeuds verticales.

Les résultats qui suivent éclairciront la question de l'emplacement des noeuds dans le Sr_2RuO_4 en comparant le transport thermique dans le plan $a - b$ et selon l'axe c (hors-plan), en regardant de plus près l'amplitude de la conductivité résiduelle obtenue et portant une attention plus fine de la dépendance en champ magnétique du transport thermique.

4.2 Résultats

Les échantillons de Sr_2RuO_4 mesurés sont des monocristaux crus par une méthode de fusion en zone flottante[96]. L'échantillon dont la conductivité thermique a été mesurée le long de l'axe a cristallin avait des dimensions de $4.0 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.18 \text{ mm}$ (longueur \times largeur \times épaisseur) et celui mesuré le long de l'axe c avait comme dimensions $1.0 \text{ mm} \times 0.42 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$. Des contacts en époxy d'argent ont été posés sur les échantillons et recuits dans une atmosphère d'oxygène. La température critique $T_c = 1.2 \text{ K}$ des échantillons, déduite des mesures de transport thermique, concorde avec la résistivité résiduelle de l'échantillon axe- a $\rho_{a0} = 0.24 \mu\Omega \text{ cm}$ et la courbe de référence de T_c en fonction de ρ_0 [55]. Des mesures ont été effectuées avec le champ magnétique $H \parallel a$ et $H \parallel c$.

4.2.1 Transport thermique dans le plan à champ nul

La conductivité thermique longitudinale le long de l'axe a (avec le courant thermique $J_Q \parallel a$) est tracée dans la Fig. 4.9(a). La conductivité κ_a est dominée par la contribution électronique κ_e , puisque celle-ci est beaucoup plus grande que la composante phononique κ_{ph} jusqu'à 3 K [77]. Un *fit* de liquide de Fermi $\kappa_N/T = L_0/(a + bT^2)$, où L_0 est le nombre de Lorenz, sur les données à l'état normal au-dessus de T_c donne $a = 0.24 \mu\Omega \text{ cm}$ et $b = 8 \text{ n}\Omega \text{ cm/K}^2$. La loi de Wiedemann-Franz est satisfaite avec $a = \rho_{a0}$.

La Fig. 4.9(b) montre de plus près les basses températures et permet d'observer que les données à champ nul s'extrapolent vers une valeur résiduelle de $\kappa_0 = 20 \pm 2 \text{ mW/K}^2\text{cm}$. Cette large valeur est en bon accord avec les valeurs observées dans des échantillons de T_c similaires (voir la Fig. 4.8). Dans la limite où le taux de diffusion sur les impuretés $\Gamma \rightarrow 0$, où $T_c \rightarrow 1.5 \text{ K}$, $\kappa_0 = 17 \pm 2 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ [77]. Ce résultat renforce donc les observations antérieures d'une conductivité résiduelle qui dépend très faiblement du taux de diffusion. Puisqu'une telle conductivité thermique universelle ne devrait pas se manifester dans un supraconducteur *p-wave* sans noeuds[83, 84], cet aspect du transport thermique est incompatible avec la symétrie habituellement suggérée pour le ruthénate de strontium supraconducteur. La présence de lignes de noeuds imposées par symétrie est la façon la plus simple d'expliquer un tel comportement[78, 79, 80, 81].

La valeur du terme résiduel κ_0/T dans la limite propre ($\Gamma \rightarrow 0$) peut être calculée théoriquement lorsque la vitesse de Fermi v_F et la vitesse du gap v_Δ sont connues. Pour un gap *d-wave* sur une seule surface de Fermi, nous avons[81]

$$\frac{\kappa_0}{T} = \frac{k_B^2}{3\hbar c} \left(\frac{v_F}{v_\Delta} + \frac{v_\Delta}{v_F} \right) \quad (4.1)$$

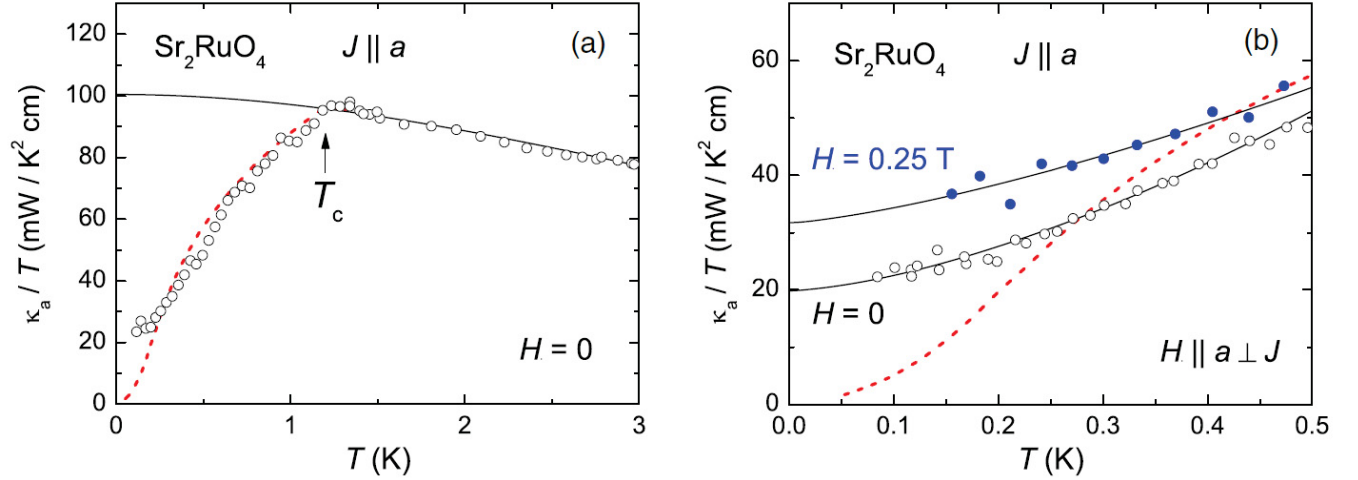


FIGURE 4.9 (a) Conductivité thermique dans le plan (axe a) κ_a du Sr_2RuO_4 à $H = 0$. La ligne noire est un *fit* de liquide de Fermi $\kappa_N/T = L_0/(a + bT^2)$ sur les données à l'état normal, prolongé sous T_c . La contribution phononique κ_{ph} est négligeable sous 3 K, donc la composante électronique κ_e domine et $\kappa_a \simeq \kappa_e$. La ligne pointillée rouge est une prédiction théorique pour un état p -wave sur trois bandes avec des minima profonds dans le gap[73]. Ce calcul décrit bien les données à haute température, mais pas sous 0.3 K. (b) Mêmes données, à plus basses températures, auxquelles sont ajoutées une courbe prise sous un champ magnétique (points bleus) de $H = 0.25$ T ($H \parallel a$, mais perpendiculaire au courant de chaleur). Les lignes noires sont des *fits* de la forme $\kappa/T = \kappa_0/T + bT^c$. Figure parue dans la Réf. [87].

où c est la séparation interplan le long de l'axe c et $v_\Delta = 2\Delta_0/\hbar k_F$, avec Δ_0 qui est la valeur maximale du gap d -wave $\Delta(\phi) = \Delta_0 \cos 2\phi$. Cette expression fonctionne bien dans les cuprates surdopés comme le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et le $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [97], des métaux quasi 2-D avec un état supraconducteur d -wave bien connu.

La surface de Fermi du Sr_2RuO_4 ayant été caractérisée en détail [54], les valeurs de v_F et k_F sont connues pour chacune des trois bandes. Un point de départ logique pour tenter d'estimer κ_0/T est d'utiliser le même état d -wave $d_{x^2-y^2}$ que celui des cuprates. Avec cette symétrie de gap, chaque cylindre de la surface de Fermi aurait quatre lignes de noeuds verticales, le long des directions $x = \pm y$. En assumant que le gap est identique sur chaque surface de Fermi et en prenant la valeur à couplage faible $\Delta_0 = 2.14k_B T_c$, le calcul donne $\kappa_0/T = 3.7, 7.3$ et 4.8 mW/K²cm pour les bandes α , β et γ respectivement. Au total, $\kappa_0/T = 15.8$ mW/K²cm (point bleu ouvert sur la Fig. 4.8), ce qui est en très bon accord avec la valeur mesurée $\kappa_0/T = 17 \pm 2$ mW/K²cm[77]. Ceci suggère donc la présence de lignes de noeuds sur chacune des surfaces de Fermi.

Un aussi bon accord avec les données expérimentales est-il possible en assumant que le gap a seulement des minima profonds et non des lignes de noeuds? La Fig. 4.9 compare les données avec un modèle dans la limite propre du Sr_2RuO_4 (lignes pointillées rouges) où le gap a des lignes de

minima imposées par la symétrie le long de l'axe a sur la bande γ ainsi que des lignes de minima très profonds le long des diagonales de la zone de Brillouin sur les bandes α et β , un résultat des interactions dans le modèle[73]. Les minima les plus profonds sont sur la bande β , où le gap atteint une valeur 30 fois plus faible que sa valeur maximale. Le modèle décrit bien les données pour $T > T_c/4$, mais pas à plus basse température puisque l'absence de noeuds dans le calcul force $\kappa/T \rightarrow 0$ à $T \rightarrow 0$. Les données sont donc clairement incompatibles avec des minima profonds, même si ceux-ci sont si profonds que $\Delta_{\min} \simeq \Delta_{\max}/30$.

4.2.2 Transport thermique hors-plan à champ nul

La conductivité thermique longitudinale le long de l'axe c (avec le courant thermique $J_Q \parallel c$) est tracée dans la Fig. 4.10(a). La conductivité hors-plan, elle, est dominée par la contribution phononique κ_{ph} puisque, dans cette direction, κ_e est environ 2000 fois plus faible que dans le plan (estimation basée sur l'anisotropie de la résistivité électrique). La seule manière fiable d'extraire la contribution électronique des données est d'obtenir le terme résiduel à $T \rightarrow 0$, κ_0/T , qui est purement fermionique. Les données à très basse température qui permettent d'extraire ce terme sont montrées dans les Figs. 4.10(b) et 4.10(c). Sous 0.2 K, κ_c/T est linéaire. Une contribution phononique κ_{ph}/T linéaire peut aussi être observée dans les cuprates surdopés[40], étant attribuable à la diffusion des phonons sur les quasiparticules nodales[3].

Il serait possible de simplement extrapoler κ_c/T de façon linéaire à $T \rightarrow 0$. En procédant ainsi, $\kappa_{c0}/T = 0 \pm 3 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ (Fig. 4.10(c)). Cependant, $\kappa_c(T)/T$ ne peut pas être linéaire jusqu'à $T = 0$ puisque le libre parcours moyen des phonons $l_{ph} \propto \kappa/T^3$ et que celui-ci devrait nécessairement diverger à $T \rightarrow 0$ si la dépendance linéaire persiste jusque là. Les dimensions de l'échantillon imposent cependant une limite maximale au libre parcours moyen l_{ph} . Pour les processus de diffusion non spéculaires, cette valeur maximale est de $l_{ph0} = 2\sqrt{S/\pi}$ où S est la section transverse au courant de chaleur. Comme il a été décrit dans le Chap. 1, la conductivité thermique phononique dans la limite balistique peut être calculée en utilisant ce libre parcours moyen dans l'équation $\kappa_{ph} = \frac{1}{3}C_{ph}v_{ph}l_{ph0}$. Dans le Sr_2RuO_4 , la chaleur spécifique phononique $C_{ph}/T^3 = 0.197 \text{ mJ}/\text{K}^4 \text{ mole} = 3.44 \text{ J}/\text{K}^4\text{m}$ [69], ce qui permet d'extraire une vitesse du son $v_{ph} = 3284 \text{ m/s}$. Cette valeur est compatible avec ce qui est mesuré directement par des mesures ultrasonores[70]. Avec $l_{ph0} = 0.46 \text{ mm}$ pour l'échantillon en question, la conductivité thermique phononique dans la limite balistique est $\kappa_{ph} = 17.3 \text{ mW}/\text{K}^4\text{cm } T^3$.

À basse température, les phonons sont diffusés de deux façons : sur les surfaces de l'échantillon et sur les quasiparticules électroniques. Il est possible de remplacer le libre parcours moyen des phonons l_{ph0} dans $\kappa_{ph} = \frac{1}{3}C_{ph}v_{ph}l_{ph0}$ par $l_{ph} = [1/l_{ph0} + 1/l_{ph-e}]^{-1}$ où l_{ph-e} est le libre parcours moyen de la diffusion électron-phonon ($1/l_{ph-e} \propto T$ [3]). Dans le régime où ce mécanisme est

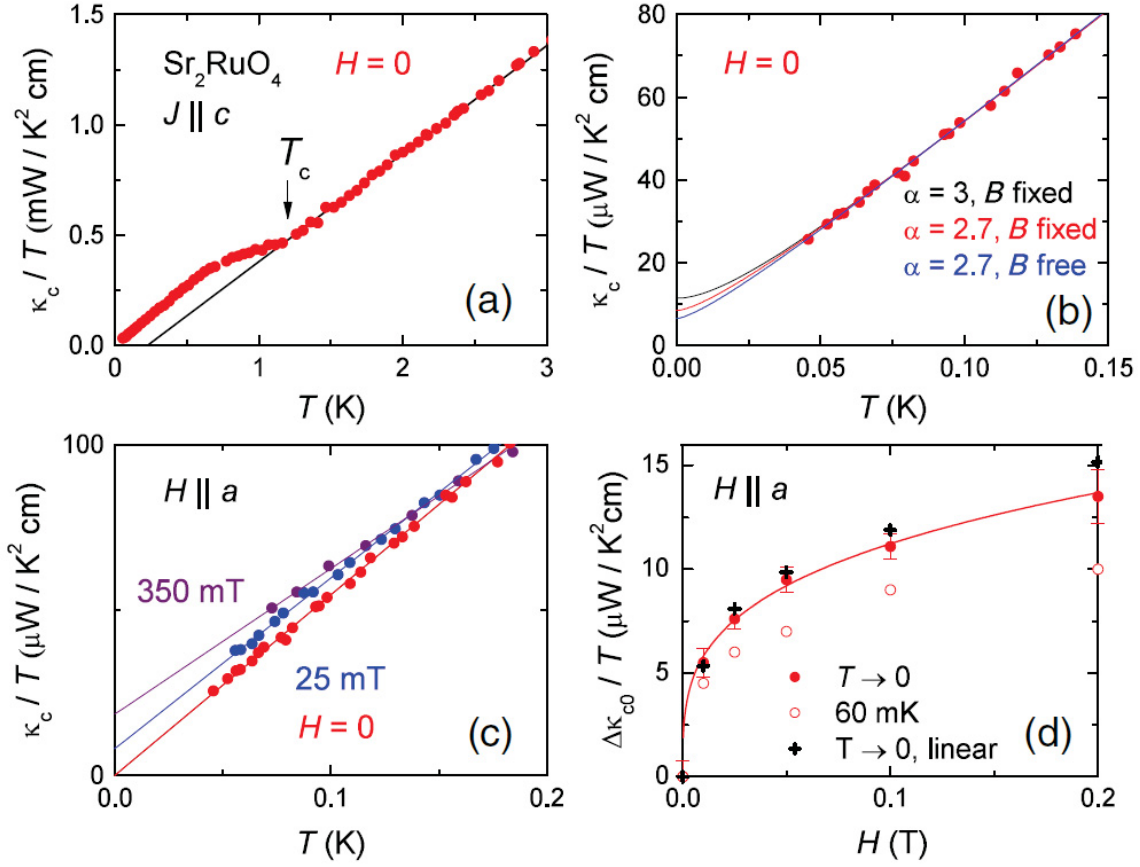


FIGURE 4.10 Conductivité thermique hors-plan (axe c) κ_c du Sr_2RuO_4 . (a) Données à champ nul. La ligne noire est un *fit* sur les données à l'état normal, prolongé jusqu'à plus basse température. Selon cette direction, $\kappa_e \ll \kappa_{ph}$ et il est nécessaire d'extrapoler à $T = 0$ pour extraire la composante électronique. (b) Gros plan sur les plus basses températures. La ligne noire est un *fit* aux données sous 0.35 K en utilisant l'Éq. 4.2, où $\kappa_{ph} = BT^\alpha$ avec $\alpha = 3.0$ et B étant déterminé par la vitesse du son et les dimensions de l'échantillon (voir texte). Les autres lignes utilisent $\alpha = 2.7$ pour tenir compte de la diffusion spéculaire et la valeur calculée de B (ligne rouge) ou un paramètre B libre (ligne bleue). (c) Mêmes données à champ nul qu'en (b), avec une courbe à $H = 25 \text{ mT}$ (bleu) et à $H = 0.35 \text{ T}$ (mauve), avec $H \parallel a$. Les lignes sont des *fits* linéaires. (d) Augmentation de κ_c/T en champ déterminée à partir de *fits* comme en (b) (points rouges), à partir des points mesurés à 60 mK (points ouverts) ou à partir d'extrapolations linéaires comme en (c) (croix). La ligne n'est qu'un guide. Figure parue dans la Réf. [87].

dominant, l'équation donne maintenant $\kappa_{ph} = BT^2$, tel qu'observé dans les données (Fig. 4.10(c)). À $T \rightarrow 0$, $\kappa_{ph} = BT^3$, respectant le fait que κ_{ph}/T ne peut pas être linéaire pour des raisons physiques. Puisque la conductivité totale mesurée est donnée par $\kappa/T = \kappa_{c0}T + \kappa_{ph}/T$ (le premier terme étant électronique), il est possible de *fit*ter les données avec

$$\kappa/T = \kappa_{c0}/T + BT^2/(1 + BT/A) , \quad (4.2)$$

qui réécrit le terme phononique de la façon proposée. Puisque B a déjà été calculé et que A est simplement déterminé par la pente des données au-dessus de 50 mK, le seul paramètre libre est le terme résiduel κ_{c0}/T provenant des quasiparticules électroniques. Un tel fit sur les données à champ nul (ligne noire dans la Fig. 4.10(b)), donne $\kappa_{c0}/T = 12 \pm 5 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$.

Qu'en serait-il si la diffusion des phonons sur les surfaces de l'échantillon était en partie spéculaire? Bien que l'échantillon n'ait pas été finement poli, ses surfaces pourraient engendrer un certain niveau de diffusion spéculaire. Entre 0.15 K et 0.3 K, $\kappa_{ph} = BT^3$ tel que calculé dans la limite balistique. Sous 0.15 K, la diffusion spéculaire prend de l'importance et $\kappa_{ph} = B'T^{2.68}$, avec $B' = 0.6B$. En utilisant plutôt cette dépendance en température pour *fitter* la conductivité hors-plan (ligne rouge sur la Fig. 4.10(b)), le terme résiduel obtenu est de $\kappa_{c0}/T = 8.5 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$. En laissant B comme autre paramètre libre du fit (ligne bleue sur la Fig. 4.10(b)) la valeur résiduelle devient $\kappa_{c0}/T = 6.5 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$. Dans tous les cas, l'observation d'un κ_{c0}/T fini persiste. La valeur finale de $\kappa_{c0}/T = 10 \pm 5 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ est retenue.

Ce résultat est important puisqu'il permet d'affirmer que les quasiparticules nodales doivent avoir une vitesse finie le long de l'axe c . Ceci permet d'exclure toutes les symétries qui ont uniquement des lignes de noeuds horizontales, ou du moins celles où ces lignes sont dans des plans de haute symétrie (comme dans le plan $k_z = 0$). La façon la plus simple de satisfaire ce critère est d'avoir des lignes de noeuds verticales.

Si chacune des surfaces de Fermi avait des lignes de noeuds verticales (qui serait le cas avec une symétrie $d_{x^2-y^2}$), l'anisotropie $a - c$ (dans le plan vs hors-plan) du transport thermique par les quasiparticules à $T = 0$ dans l'état supraconducteur devrait être similaire à celle dans l'état normal. Autrement dit, $(\kappa_{c0}/T)/(\kappa_{a0}/T) \simeq (\kappa_{cN}/T)/(\kappa_{aN}/T)$. C'est ce qui est observé dans le supraconducteur à base de fer quasi-2D KFe_2As_2 [98], par exemple. Puisque $\kappa_{a0}/T \simeq 0.2\kappa_{aN}/T$ (voir Fig. 4.9) et que $\kappa_{cN}/T = 67 \pm 7 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ (voir Fig. 4.11(b)), il en suit que la valeur attendue du terme résiduel hors-plan serait de $\kappa_{c0}/T \simeq 0.2\kappa_{cN}/T = 13 \pm 1 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$. Le si bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement renforce la vision que les lignes de noeuds doivent être verticales.

La plupart des scénarios théoriques qui suggèrent des lignes de minima dans le gap indiquent que celles-ci seraient en effet verticales. Ces minima pourraient potentiellement être assez profonds pour créer des lignes de noeuds accidentelles. Il est donc important d'évaluer les différents scénarios possibles. Tout d'abord, un scénario où des lignes de noeuds sont seulement présentes sur la surface α serait irréaliste. Cette bande contribue seulement 18% de la conductivité totale de l'état normal

κ_{aN}/T [54] et la conductivité résiduelle dans l'état supraconducteur (à champ nul) représente 20% de κ_{aN}/T (Fig. 4.9(b)). Si la bande α est la seule à avoir des noeuds et à contribuer des quasiparticules à énergie nulle, il faudrait qu'elle soit entièrement dans l'état normal même à champ nul pour satisfaire ces conditions. Un comportement multibande aussi prononcé est incompatible avec le faible terme résiduel en chaleur spécifique [68]. De plus, si la bande α n'était aucunement gappée, l'augmentation du taux de diffusion devrait faire diminuer κ_{a0}/T puisqu'aucune quasiparticule ne serait générée pour compenser, phénomène observable dans le CeCoIn₅ où une partie de la surface de Fermi n'est pas gappée et donc $\kappa_{a0}/T \propto 1/\Gamma$ [99].

Un scénario où la surface β est la seule à avoir des lignes de noeuds verticales est aussi irréaliste. Cette surface contribue 80% de la conductivité hors-plan totale dans l'état normal, mais seulement 37% le long de l'axe a . Si cette surface était la seule à avoir des noeuds, elle devrait à elle seule être responsable de la fraction $(\kappa_{a0}/T)/(\kappa_{aN}/T) = 0.2$. Elle produirait donc nécessairement un ratio encore plus gros le long de l'axe c , vraisemblablement par un facteur de 80/37. Ceci donnerait $(\kappa_{c0}/T)/(\kappa_{cN}/T) = 0.2(80/37) = 0.43$ et donc $\kappa_{c0}/T = 29 \pm 5 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$. Cette valeur est beaucoup trop grande, de là à même excéder la valeur mesurée à 50 mK qui contient une contribution phononique (Fig. 4.10(b)). En prenant plutôt des lignes de noeuds accidentelles sur les surfaces α et β , $(\kappa_{c0}/T)/(\kappa_{cN}/T) = 0.2(80/55) = 0.32$ et $\kappa_{c0}/T = 22 \pm 5 \mu\text{W/K}^2\text{cm}$, ce qui est tout de même trop grand.

La conclusion est donc que, quantitativement, les lignes de noeuds doivent être présentes sur plus d'une bande, incluant nécessairement la surface γ , et qu'elle sont probablement présentes sur toutes les trois surfaces de Fermi. La façon la plus simple d'obtenir un tel scénario est d'avoir une symétrie qui impose ces lignes de noeuds, comme la symétrie $d_{x^2-y^2}$ (ou même d_{xy}). Un scénario p -wave serait compatible s'il a des minima assez profonds pour engendrer des lignes de noeuds accidentels sur les surfaces β et γ .

4.2.3 Dépendance en champ du transport thermique

La dépendance en champ de la conductivité thermique à très basse température en dit long sur la distribution des excitations à basse énergie dans un supraconducteur de type II [41]. Dans un supraconducteur non nodal, les quasiparticules excitées par le champ sont prisonnières des vortex et ne peuvent se déplacer entre eux que par l'effet tunnel. Puisque la probabilité d'un tel saut dépend exponentiellement de la distance entre les vortex et que la densité de vortex dépend du champ, κ_0/T a une dépendance exponentielle en champ. Ceci peut être observé dans tous les supraconducteurs s -wave (comme le LiFeAs [100]) et peut même permettre de distinguer les deux différents gaps sur deux échelles d'énergie différentes dans des supraconducteurs s -wave multibandes (comme le LiFeAs [101]).

Dans des supraconducteurs nodaux, les quasiparticules sont délocalisées même à température nulle et à champ nul. La moindre augmentation du champ magnétique engendre une augmentation de la densité de quasiparticules, de la chaleur spécifique et donc de la conductivité thermique. Cette dernière a une dépendance en \sqrt{H} , parfois appelée l'effet Volovik[102]. La relativement rapide augmentation de κ_0/T à faible champ permet d'aisément distinguer les supraconducteurs ayant des noeuds dans leur gap, comme c'est le cas pour les supraconducteurs *d-wave* comme les cuprates[103].

Dans le Sr_2RuO_4 , une augmentation rapide de κ_0/T en champ est observée. La Fig. 4.10(c) montre qu'un très faible champ de $H = 25 \text{ mT}$ ($H_{c2}/50$) est suffisant pour causer une augmentation marquée de κ_c/T à très basse température. La Fig. 4.10(d) montre plus clairement comment cette augmentation progresse en champ et confirme qu'elle est bel et bien observable que l'on regarde les points de plus basse température ou que l'on extrapole les données à $T = 0$ de différentes manières.

La dépendance en champ complète de κ_0/T est montrée à la Fig. 4.11 selon les deux orientations et avec un champ $H \parallel a$. κ_{a0}/T et κ_{c0}/T ont tous les deux la dépendance qui serait attendue d'un supraconducteur nodal *d-wave*[102] à une bande.

La Fig. 4.11(c) compare κ_{a0}/T et κ_{c0}/T en fonction du champ sur la même échelle normalisée $(\kappa_0/T)/(\kappa_N/T) \equiv \kappa_0/\kappa_N$ en fonction de H/H_{c2} . La conductivité de l'état normal sous H_{c2} est obtenue en prolongeant des *fits* au-delà de H_{c2} jusqu'à bas champ. κ_{aN}/T a une dépendance négligeable en champ négligeable jusqu'à 4 T (voir la Fig. 4.11(a)) et est traité comme une constante. Pour le transport selon l'axe c , le Sr_2RuO_4 a une magnétorésistance en H^2 sous 2 T[52]. La loi de Wiedemann-Franz veut donc que $\kappa_{cN}/T = a/(b + cH^2)$. Un tel *fit* sur les données au-delà de H_{c2} permet d'obtenir la ligne rouge de la Fig. 4.11(b).

Le fait que les deux courbes sur la Fig. 4.11(c) soient essentiellement identiques (en tenant compte des barres d'erreur) confirme que les lignes de noeuds du Sr_2RuO_4 doivent être verticales. Des lignes horizontales produiraient la même augmentation rapide à bas champ (comme dans un *d-wave*) dans le plan, mais causeraient une plus lente augmentation du transport hors-plan (comme dans un *s-wave*). De plus, la grande similitude suggère fortement que les lignes de noeuds verticales sont sur chaque surface de Fermi. Si seulement la bande β avait des noeuds, par exemple, la conductivité selon l'axe c à laquelle elle contribue grandement aurait un caractère *d-wave* très prononcé, alors que cela serait beaucoup moins le cas pour κ_{a0}/T qui est dominé par les autres bandes.

La plupart des calculs théoriques pour les supraconducteurs quasi-2D sont faits dans la configuration où le champ est appliqué hors des plans 2D, selon l'axe c (par exemple, la Réf. [102]). C'est aussi la configuration qui fait en sorte que l'effet Volovik est le principal mécanisme d'excitation

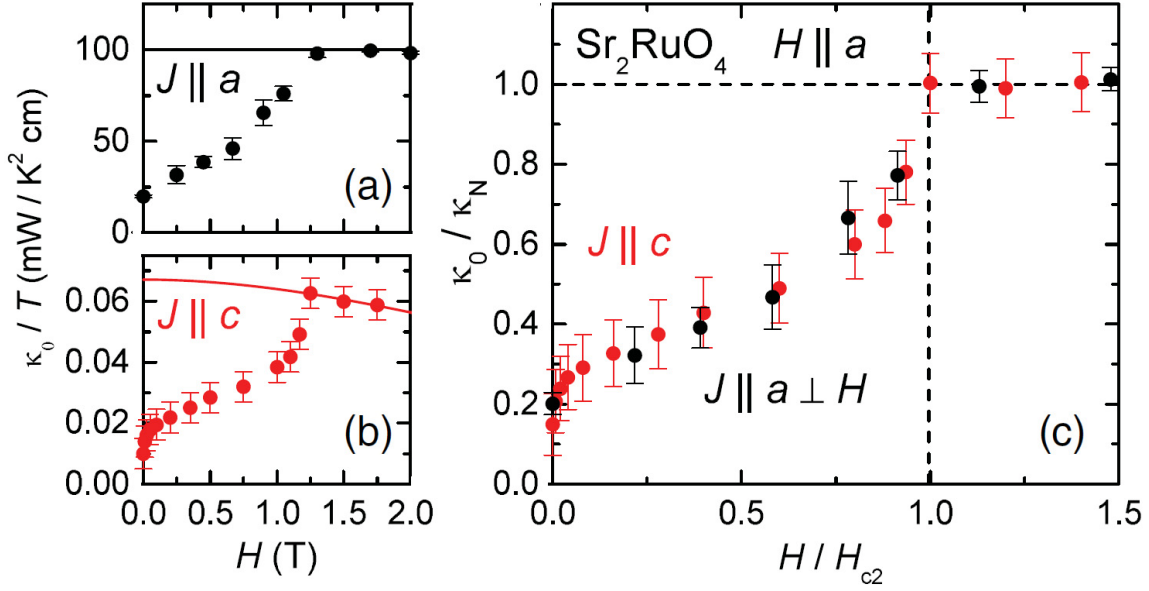


FIGURE 4.11 Dépendance en champ du terme résiduel κ_0/T pour $H \parallel a$. (a) Transport thermique dans le plan κ_{a0}/T . Les points sont obtenus en extrapolant les données de κ_a/T vs T avec des *fits* comme dans la Fig. 4.9(b). La ligne noire est un *fit* constant sur les données dans l'état normal au-delà de H_{c2} (la magnétorésistance est négligeable). La valeur de κ_{aN}/T extrapolée ainsi est en accord avec la valeur extrapolée à partir de la dépendance en température dans la Fig. 4.9(a). (b) Transport thermique hors-plan κ_{c0}/T . Les points sont obtenus en extrapolant les données de κ_c/T vs T avec des *fits* comme dans la Fig. 4.10(b). La conductivité chute au-delà de H_{c2} à cause d'une magnétorésistance en H^2 . La ligne rouge est un *fit* qui définit l'état normal en tenant compte de cette magnétorésistance (voir texte). Son extrapolation à $H = 0$ donne $\kappa_{cN}/T = 67 \pm 7 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$. (c) Dépendance en champ de κ_{a0}/T (noir) et de κ_{c0}/T (rouge) tracé comme $(\kappa_0/T)/(\kappa_N/T) \equiv \kappa_0/\kappa_N$ vs H/H_{c2} pour $H_{c2} = 1.25$ T. Figure parue dans la Réf. [87].

des quasiparticules. La Fig. 4.12 montre les données de transport selon l'axe c , parallèle au champ, et le calcul théorique correspondant pour un supraconducteur d -wave 2D[104]. L'accord est très bon, montrant une similitude de plus entre le supposé supraconducteur exotique Sr_2RuO_4 et un état d -wave typique.

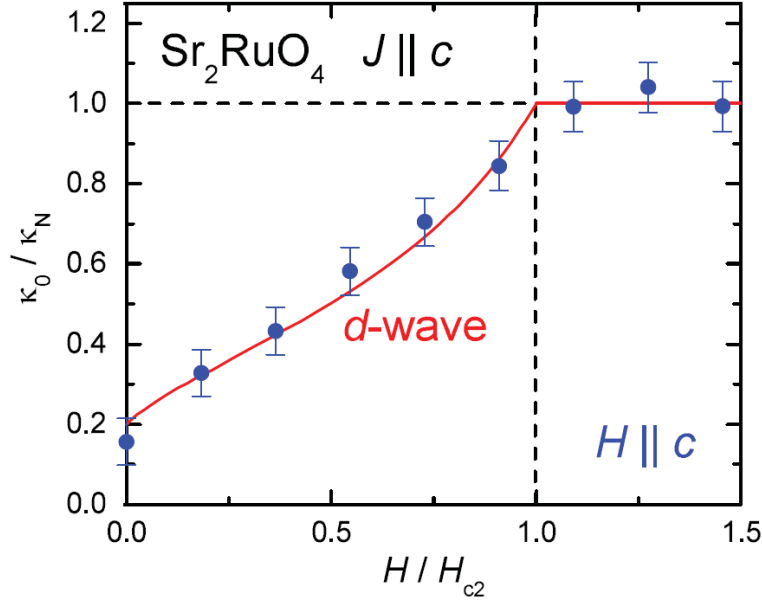


FIGURE 4.12 Dépendance en champ du terme résiduel κ_0/T pour $H \parallel c$. Les données sont normalisées et tracées comme $(\kappa_0/T)/(\kappa_N/T) \equiv \kappa_0/\kappa_N$ vs H/H_{c2} avec $H_{c2} = 0.055$ T dans le cas d'un champ hors-plan. Dans cette configuration la magnétorésistance de l'état normal est négligeable et κ_N/T est prise comme une constante. Les *fits* qui permettent d'extraire κ_0/T sont comme celui de la ligne rouge de la Fig. 4.10(b). La ligne rouge est un calcul théorique pour un supraconducteur *d-wave* à une bande[104]. Figure parue dans la Réf. [87].

4.3 Discussion et avancées récentes

Avant même l'arrivée des résultats qui font l'objet de ce chapitre et des autres études importantes des dernières années, il y avait déjà des raisons de croire que l'explication d'un état *p-wave* triplet $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ n'était peut-être pas la bonne dans le cas du Sr_2RuO_4 . Entre autres, Mackenzie et collaborateurs avaient souligné que le champ critique supérieur H_{c2} était plus bas qu'escompté et qu'il semblait subir une limitation de Pauli[12, 105]. Cela veut dire que H_{c2} serait limité par la compétition entre l'énergie de condensation supraconductrice et l'énergie qui pourrait être épargnée en alignant avec un champ magnétique externe les spins de deux électrons qui, autrement, formeraient une paire de Cooper. Évidemment, ce mécanisme limitant n'opère que lorsque les paires d'électrons forment des singulets, les paires formant des triplets pouvant aligner leurs deux spins parallèles au champ sans briser la paire.

Quelques années après la parution des présents résultats, une nouvelle étude de RMN rapporte un déplacement de Knight qui chute sous T_c [106], suggérant que l'appariement dans le ruthénate de strontium est finalement en singulets. La Fig. 4.13 montre les nouveaux résultats, qui excluent

entièrement la possibilité d'une susceptibilité constante, qui serait attendue pour un appariement en triplets. L'auteur de la découverte initiale a rapidement retenté ses mesures et a pu confirmer qu'il avait appliqué une excitation trop forte à son système, le réchauffant au-delà de T_c et ne mesurant jamais réellement à l'intérieur de l'état supraconducteur[107]. Dans le cas des mesures de « déplacement de Knight des neutrons », une nouvelle étude a aussi pu démontrer que les premiers travaux en étaient venus à la mauvaise conclusion, pour des raisons différentes[108].

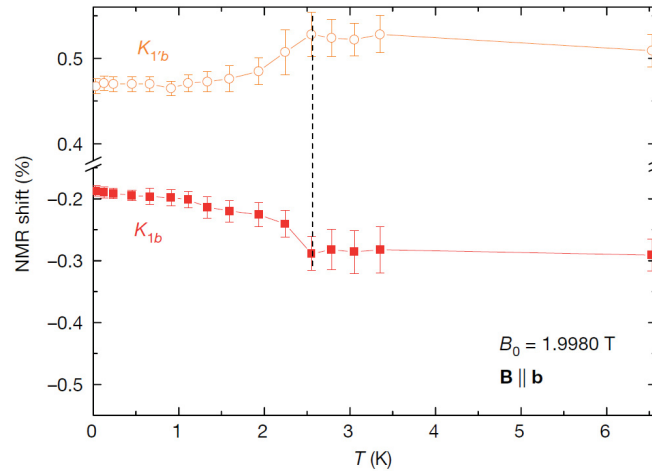


FIGURE 4.13 Nouvelles mesures du déplacement de Knight dans le Sr_2RuO_4 . Le déplacement, et donc la susceptibilité électronique, chute clairement sous $T_c = 2.6$ K, signe de l'appariement des électrons en paires sans spin. Figure adaptée de la Réf. [106].

Le scénario de la symétrie *p-wave* a subi un autre revers lorsqu'il a été démontré qu'un paramètre d'ordre à deux composantes comme le $p_x \pm ip_y$ est inadmissible. Les composantes p_x et p_y sont dégénérées dans un système de symétrie tétragonale comme le Sr_2RuO_4 . Cependant, l'application d'une contrainte uniaxiale selon la direction [100] vient briser la symétrie tétragonale et lever la dégénérescence. Sous contrainte, il devrait donc y avoir deux transitions supraconductrices distinctes. Des mesures de chaleur spécifique dans cette condition ont démontré qu'il n'y avait pas de dédoublement du pic associé à la transition supraconductrice[109] et donc qu'un paramètre d'ordre à deux composantes tel le $p_x \pm ip_y$ ne peut pas décrire le Sr_2RuO_4 .

Du côté de l'observation de signatures d'une brisure de la symétrie par renversement du temps[60, 61], rien ne laisse penser que ces résultats étaient erronés. Au contraire, d'autres mesures de μSR ont détecté l'apparition d'un magnétisme sous T_c . Elles ont toutefois démontré que la brisure de la symétrie par inversion du temps ne survient pas en même temps que l'apparition de la phase supraconductrice[110]. En appliquant une contrainte uniaxiale, la température critique T_c augmente de manière significative (atteignant jusqu'au double de sa valeur sans contrainte), mais la température à laquelle le magnétisme survient reste plus ou moins inchangée, comme le montre la Fig. 4.14. Ceci suggère que la brisure de la symétrie par renversement du temps n'est

possiblement pas intrinsèque à la phase supraconductrice du Sr_2RuO_4 .

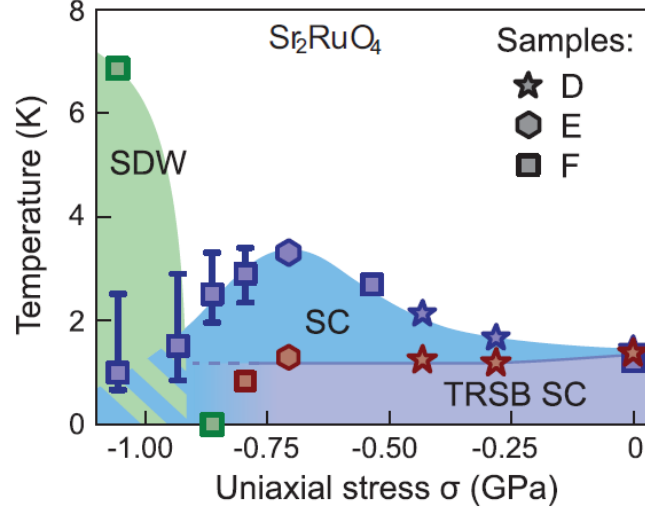


FIGURE 4.14 Diagramme de phase contrainte uniaxiale-température du Sr_2RuO_4 . La contrainte uniaxiale permet à la supraconductivité (SC) d'atteindre de plus hautes températures, mais le magnétisme qui cause la brisure de la symétrie par renversement du temps (TRSB) n'est pas affecté, montrant une séparation des deux phénomènes. Figure tirée de la Réf. [110].

Les principaux piliers du scénario $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ triplet s'étant écroulés, les résultats de conductivité thermique assez catégoriquement contre la théorie *p-wave* peuvent sembler être dans un environnement moins hostile qu'auparavant. Cependant, les études récentes se penchant sur la question de la structure nodale du gap n'arrivent pas toutes à la même conclusion. Des lignes de noeuds horizontales sont suggérées par des mesures de chaleur spécifique[111] et de diffusion de neutrons[112]. Une étude d'imagerie par interférence de quasiparticules (une technique issue de la microscopie à effet tunnel) se montre toutefois elle aussi très favorable à des lignes de noeuds verticales de type $d_{x^2-y^2}$ [113]. Cette technique permet de sonder l'amplitude du gap supraconducteur de manière résolue en \vec{k} et elle détecte des noeuds ou des minima dans le gap du Sr_2RuO_4 le long des diagonales de la zone de Brillouin, tel qu'illustré à la Fig. 4.15.

Ces résultats suggèrent fortement la présence de noeuds imposés par une symétrie $d_{x^2-y^2}$, mais l'impossibilité d'observer le gap de la bande γ empêche d'avoir un portrait complet. Le faible recouvrement des orbitales d_{xy} du ruthénium (auxquelles est associée la bande γ) avec la pointe du microscope à effet tunnel rend cette bande invisible, problème déjà rencontré lors de précédentes mesures d'interférence de quasiparticules[114]. Cependant, une information intéressante tirée de cette étude est que le gap a une amplitude maximale $\Delta_0 \sim 2k_B T_c$. Dans la Section. 4.2.1, une valeur de $\Delta_0 = 2.14k_B T_c$ avait été choisie pour calculer la contribution des quasiparticules nodales de chaque bande à la conductivité thermique avec l'Éq. 4.1 et un bon accord avait été trouvé entre la

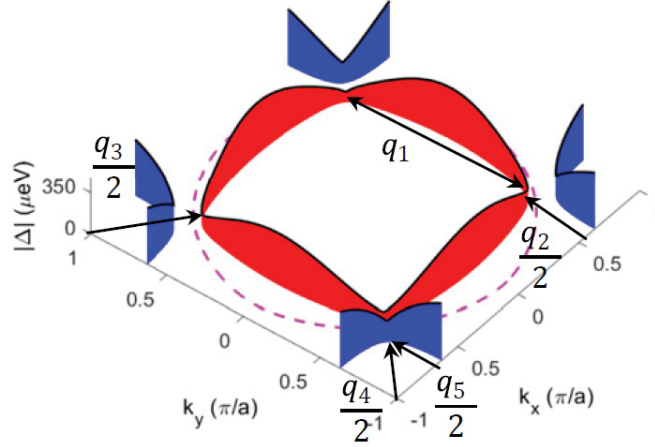


FIGURE 4.15 Gap supraconducteur du Sr_2RuO_4 selon une étude d'imagerie par interférence de quasiparticules[113]. Des noeuds ou des minima sont détectés le long des diagonales de la zone de Brillouin sur les gaps de la bande α (en bleu) et β (en rouge). Le gap de la bande γ (ligne pointillée rose) n'est pas visible lors de ces mesures (voir texte). Figure tirée de la Réf. [113].

prédiction pour un gap $d_{x^2-y^2}$ sur chaque bande et les mesures. L'amplitude réelle du gap mesurée ici permet d'arriver à la même conclusion, en assumant que le gap non mesuré de la bande γ est similaire à celui des deux autres bandes..

Puisque l'état $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ longtemps proposé avait un paramètre d'ordre à deux composantes, beaucoup de travaux ont tenté de trouver des signatures d'un tel paramètre d'ordre. Malgré la chute de ce paradigme, les études d'atténuation ultrasonore (une plus vieille[70] et deux très récentes[115, 116]) montrent de façon assez concluante que le paramètre d'ordre du Sr_2RuO_4 a bel et bien deux composantes. Ce critère assez contraignant et les aux autres critères mis à jour présentés dans cette section peuvent tous être satisfaits par un paramètre d'ordre à deux composantes $\{d_{xz}; d_{yz}\}$ donné par la représentation irréductible E_g du groupe ponctuel D_{4h} [115]. Plus précisément, les états (1,0) et (0,1) de cette base (donnant les paramètres d'ordre d_{xz} et d_{yz} respectivement) donnent lieu à des lignes de noeuds horizontales et verticales, à un appariement en singulets et à une transition supraconductrice qui ne serait pas dédoublée par une contrainte uniaxiale.

Si l'état d_{xz} (ou d_{yz}) est réalisé dans le Sr_2RuO_4 , sa ligne de noeuds horizontale devrait engendrer une anisotropie de la conductivité thermique entre les axes a et c puisqu'elle abrite des quasiparticules à $k_z = 0$ qui ne contribuent qu'au transport dans le plan $a - b$. L'absence de cette anisotropie devra être expliquée pour réconcilier les résultats de ce chapitre avec un scénario d_{xz} (ou d_{yz}) tout comme devrait l'être l'observation d'une ligne de noeuds horizontale seule lors de mesures de chaleur spécifique[111] et de diffusion de neutrons[112]. Finalement, cette symétrie n'admet pas naturellement une brisure de la symétrie par renversement du temps. Ceci n'est pas

problématique si ce phénomène est bel et bien distinct de la supraconductivité, mais son origine reste à clarifier.

4.4 Conclusion du projet

La conductivité thermique à très basse température du Sr_2RuO_4 montre qu'il a, à tous les égards, un comportement typique d'un supraconducteur *d-wave*. La grandeur du terme résiduel κ_0/T mesuré ainsi que la dépendance en température, en champ magnétique et même en taux de diffusion sur les impuretés de la conductivité thermique appuient tous la présence de lignes de noeuds verticales dans le gap supraconducteur. Le transport thermique ne donne aucune indication que l'état *p-wave* triplet $\vec{d}(\vec{k}) = \hat{z}(k_x \pm ik_y)$ longtemps proposé est réalisé dans ce matériau.

Bien que la phénoménologie devant être expliquée adéquatement se soit légèrement simplifiée récemment, le portrait tracé par les travaux expérimentaux demeure très complexe. Un gap de symétrie d_{xz} ou d_{yz} semble être bonne explication qui permet de satisfaire les contraintes posées par les résultats plus récents. Même si toutes les expériences sont au moins partiellement en accord avec ce scénario, certaines incompatibilités demeurent. Le fait que les études se penchant sur la structure du gap ne parviennent pas à voir à la fois des lignes de noeuds verticales et horizontales devra notamment être mieux compris. Une meilleure description de la phase qui brise la symétrie par renversement du temps, même si elle est probablement distincte de la phase supraconductrice, serait aussi un élément important.

Les expériences pouvant clarifier la structure du gap supraconducteur doivent donc continuer, en particulier celles qui possèdent une résolution angulaire, car l'emplacement des noeuds est maintenant une information critique. Puisque les symétries d_{xz} et d_{yz} brisent la symétrie tétragonale du système, il serait intéressant de tenter de détecter les distorsions du réseau ou la formation de différents domaines qu'elles pourraient engendrer à l'intérieur de la phase supraconductrice.

Les résultats de ce chapitre sont publiés dans la Réf. [87].

Excitations de spin mobiles dans les liquides de spin quantiques

Des matériaux magnétiques non conventionnels, les liquides de spin sont des systèmes qui donnent un bel aperçu de la richesse parfois étonnante de la physique que l'on retrouve dans le domaine de la matière condensée. L'étude de cette classe de matériaux révèle que plusieurs concepts issus d'autres domaines de la physique y sont applicables. En effet, les théories de champs de jauge sont pertinentes pour tenter de comprendre ces systèmes[117] et certains matériaux sont les hôtes de quasiparticules agissant comme des monopoles magnétiques[118].

Parmi les phénomènes émergents retrouvés dans les liquides de spin, celui qui sera d'un intérêt particulier pour ce chapitre est l'existence d'une quasiparticule fractionnée, nommée spinon[119], portant le spin d'un électron, mais pas sa charge électrique. La présence d'une telle excitation exotique dans des matériaux ayant potentiellement un état de liquide de spin quantique reste à être clairement démontrée. Outre cet enjeu fondamental, les questions de la mobilité de cette quasiparticule et la présence ou non d'un gap dans son spectre d'excitation sont aussi ouvertes et d'un grand intérêt. Ce chapitre abordera tous ces sujets à travers l'étude de deux des principaux matériaux candidats.

5.1 Introduction aux liquides de spin

5.1.1 Qu'est-ce qu'un liquide de spin ?

Un liquide de spin (LS) est un état pouvant se former dans un matériau magnétique dont les spins sont fortement corrélés, mais dans lequel aucun ordre magnétique n'apparaît, même à basse température. La corrélation est l'élément clé qui distingue un état de LS d'un simple état paramagnétique, car le désordre magnétique persiste à des températures inférieures à la force du couplage magnétique J entre les spins.

La sous-classe de liquide de spin qui attire le plus d'attention, sur laquelle se penchera ce chapitre, est celle des liquides de spin quantiques (LSQ). Dans un LS non quantique, les fluctuations qui empêchent les spins de se fixer sont thermiques et on s'attend tout de même à ce que les spins gèlent ou s'ordonnent éventuellement à très basse température. Dans un LSQ, les fluctuations sont quantiques et l'état de LS persiste jusqu'à température nulle. Alors qu'on parle de désordre dans un sens classique dans un LS non quantique, dans un LSQ il est plutôt question d'une superposition de plusieurs états de spins intriqués.

Pour trouver un état de LSQ, il est préférable de chercher parmi des systèmes ayant de petits spins ($S = \frac{1}{2}$), les spins plus grands ayant plus tendance à avoir un comportement classique. D'autres ingrédients pouvant favoriser un comportement quantique sont les réseaux 2D et les réseaux ayant un nombre de coordination (le nombre de plus proches voisins pour chaque site) bas[119].

Frustration

L'ingrédient le plus important qui permet l'apparition d'un état de LS est un mécanisme capable de frustrer le magnétisme d'un matériau, c'est-à-dire d'empêcher un ordre magnétique de s'établir.

Le type le plus simple de frustration est la frustration géométrique, par laquelle la simple structure du réseau fait en sorte que les spins ne peuvent pas trouver une configuration qui minimise toutes les énergies d'interaction. L'exemple typique est le cas des spins d'Ising avec une interaction antiferromagnétique sur une maille triangulaire, illustré à la Fig. 5.1. Il est simple de poser des spins antiparallèles sur deux des sommets, mais le troisième spin va nécessairement être parallèle à un de ses voisins. L'état d'énergie minimale contient donc forcément une interaction frustrée et il est dégénéré puisqu'il existe six configurations équivalentes. En considérant que le nombre de configurations possibles augmente exponentiellement avec le nombre de telles mailles dans un réseau triangulaire, il est simple de voir à quel point la dégénérescence peut être énorme dans un système réel.

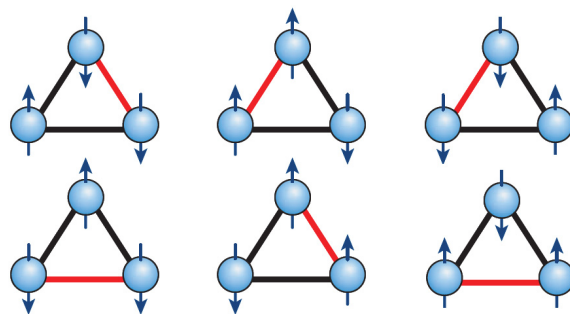


FIGURE 5.1 Il est impossible d'orienter trois spins d'Ising sur une maille triangulaire de manière à satisfaire une interaction antiferromagnétique entre chacune des paires. Il doit forcément y avoir une paire de spins parallèles (indiquée par un lien rouge) et il existe six configurations équivalentes qui minimisent l'énergie de cette manière. Figure tirée de la Réf. [120].

Cet exemple simple démontre bien pourquoi ce genre de système favorise les fluctuations magnétiques. Puisqu'il existe plusieurs configurations énergétiquement équivalentes des spins, il est possible de facilement alterner entre elles. Cette dégénérescence est aussi responsable d'une autre propriété importante des LS : une grande entropie.

Outre le réseau triangulaire, il existe d'autres réseaux frustrés avec des structures triangulaires sous-jacentes. En deux dimensions, il y a notamment le réseau kagomé, illustré à la Fig. 5.2. En trois dimensions, les réseaux hyperkagomé et pyrochlore engendrent aussi une frustration géométrique. Ce dernier est surtout connu pour les états de glace de spin (un type particulier de LS) qu'il engendre dans quelques matériaux[118]. Un couplage J anisotrope sur ces réseaux peut toutefois permettre au système de s'ordonner puisqu'il peut y avoir une configuration qui satisfait le plus grand J et qui minimise l'énergie.

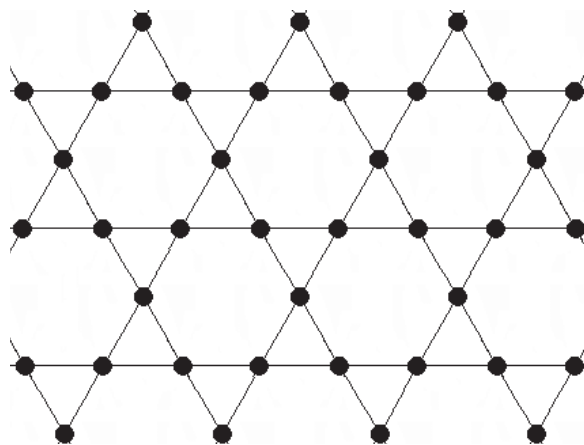


FIGURE 5.2 Le réseau kagomé, constitué de triangles dont seulement les sommets (pas les arêtes) sont partagés.

En faisant intervenir d'autres mécanismes, il est aussi possible de frustrer le magnétisme sur

des réseaux qui à eux seuls n'offrent pas une frustration géométrique. L'exemple le mieux connu est le modèle de Kitaev pour des spins sur un réseau en nid d'abeille[121]. Dans ce modèle, le couplage entre les spins est anisotrope puisqu'il dépend de la directionnalité de la liaison entre une paire de spins (chaque site ayant trois plus proches voisins dans trois directions différentes). L'énergie d'interaction d'une paire de spins est minimisée quand les spins sont tous deux orientés dans le même sens, perpendiculairement au lien entre eux. Au mieux, chaque spin peut adopter une position idéale avec un seul de ses trois voisins, d'où la frustration. Chaque spin a donc trois orientations pouvant potentiellement minimiser son énergie et, au global, le réseau en entier a un très grand nombre de configurations d'énergie minimale dégénérées entre lesquelles il peut fluctuer.

Le modèle RVB

Le concept d'un LSQ date de 1973, lorsque Philip Anderson a proposé son modèle RVB[122] (*Resonating Valence Bond*, liaison de valence résonante) pour décrire un système de spin- $\frac{1}{2}$ d'Heisenberg antiferromagnétique sur un réseau triangulaire. L'idée était que, puisque la frustration empêche l'ordonnance des spins, l'interaction antiferromagnétique entre les spins mènerait plutôt à l'intrication de paires de spins voisins en singulets de spin-0 (des liaisons de valence).

Il existe plusieurs façons équivalentes de définir des singulets entre spins voisins de manière à appairer chaque spin sur le réseau. Si les fluctuations quantiques sont assez grandes, il est possible que le système fluctue entre différentes configurations et que les paires de spins soient redéfinies, d'où la résonance (inspirée de la résonance des doubles liaisons dans la molécule de benzène). L'état de LSQ du modèle RVB, illustré à la Fig. 5.3, est une superposition de toutes ces différentes configurations. Dans cette vision des choses, un spin n'est pas seulement intriqué avec un seul autre spin, mais avec tous ses voisins (plus proches voisins et peut-être même voisins plus éloignés si on considère une version plus générale du modèle).

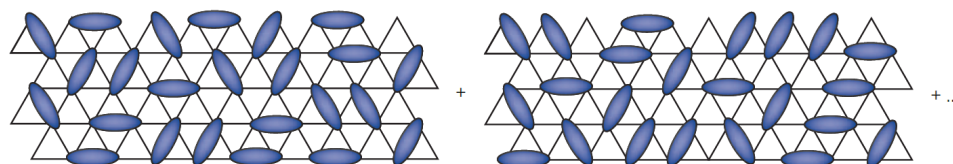


FIGURE 5.3 Dans le modèle RVB, les spins positionnés sur un réseau triangulaire forment des singulets avec un de leurs plus proches voisins. L'état de LSQ qui en découle est une superposition de toutes les différentes configurations qui permettent de couvrir le réseau de singulets. Figure tirée de la Réf. [120].

Initialement peu populaire, le modèle RVB renaît en 1987 lorsque Anderson suggère qu'il pourrait être applicable aux cuprates supraconducteurs récemment découverts[123]. L'idée qu'il proposait était qu'un LSQ dopé pouvait être un supraconducteur, les singulets de spins devenant

des paires de Cooper chargées avec un dopage suffisant. Les LSQ constituent un sujet d'actualité depuis. Les matériaux mettant en évidence un physique de Mott sont à ce jour toujours considérés comme de bons points de départ pour chercher un LSQ, puisqu'on y retrouve des électrons confinés à une seule orbitale, mais ayant un spin libre.

5.1.2 La quasiparticule d'intérêt : le spinon

L'excitation la plus fondamentale d'un état de LSQ comme l'état RVB est un spin libre parmi les spins intriqués en singulets. Ces excitations, nommées spinons, sont libres de se déplacer dans le système. La Fig. 5.4 démontre comment un spinon se déplace lorsque les singulets sur un réseau triangulaire dans un état RVB se reconfigurent de manière à changer le site sur lequel on trouve un spin non apparié. Ceci est bel et bien une fluctuation entre deux états équivalents puisque le nombre d'excitations demeure constant.

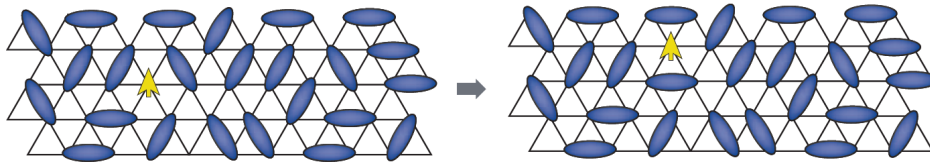


FIGURE 5.4 Pour qu'un spinon se déplace, il suffit que le système fluctue vers une configuration des singulets qui laisse non-apparié le spin d'un site différent. Pour un déplacement entre sites voisins, il suffit de redéfinir un seul singulet. Figure tirée de la Réf. [120].

Contrairement au modèle RVB qui permet l'intrication entre plus proches voisins seulement, certains modèles permettent l'intrication de spins à plus longue portée. Les paires séparées par une plus grande distance étant plus faciles à briser, ces modèles impliquent donc l'existence d'excitations d'énergies variées. La prochaine sous-section décrira les différents spectres d'excitations possibles pour les différents types de LSQ.

Notons bien que le spinon est une quasiparticule neutre. Les spins dont il est question appartiennent à des électrons, mais ceux-ci sont confinés dans l'espace vu la nature isolante des systèmes qui abritent des états de LSQ. Le déplacement d'un spinon implique le déplacement d'un spin- $\frac{1}{2}$ libre, mais pas d'un électron ou de sa charge électrique.

La détection de spinons mobiles est présentement une des signatures les plus recherchées d'un état de LSQ dans un système réel.

5.1.3 Différents types de liquides de spin quantiques

Il n'existe pas une seule façon de bâtir un état de LSQ. Des systèmes différents vont permettre l'intrication à différentes portées et ceci mène à différents spectres d'excitations. Un des critères les plus simples qu'on puisse utiliser pour classer un LSQ est la présence ou non d'un gap énergétique dans ce spectre. D'un point de vue expérimental, il existe différentes sondes capables de détecter des quasiparticules comme les spinons et pouvant tenter de déterminer si elles sont gappées ou non.

Du côté théorique, différentes approches mènent à différentes saveurs de LSQ. Des théories de jauge sont habituellement utilisées pour décrire un état de LSQ à l'aide d'un champ de jauge émergent. Les deux théories de jauge les plus utilisées sont la Z_2 et la $U(1)$, nommées d'après leur groupe algébrique sous-jacent.

Les théories de jauge Z_2 peuvent admettre des excitations gappées ou non gappées, dépendamment du système auquel elles sont appliquées[117]. La théorie de Kitaev sur le réseau en nid d'abeille est un exemple d'une théorie Z_2 dont les excitations ne sont pas gappées, les excitations fermioniques dans ce cas étant des fermions de Majorana. Les LSQ Z_2 peuvent être vus comme étant analogues à des supraconducteurs[119], le spinon étant relié à la quasiparticule de Bogoliubov provenant d'une paire de Cooper brisée. On y retrouve donc l'idée originale d'Anderson : un LSQ Z_2 non gappé existant dans un système qui est aussi un isolant de Mott (comme les cuprates) pourrait être dopé pour obtenir un état supraconducteur non gappé (comme l'état *d-wave*).

Dans les cas les plus simples, les théories de jauge $U(1)$ admettent uniquement des excitations fermioniques non-gappées[117]. Elles décrivent des états de LSQ qui ont soit une surface de Fermi de spinons, soit des spinons ayant une dispersion de Dirac (une dispersion linéaire avec une densité d'états nulle à énergie nulle, mais se peuplant rapidement à énergie finie).

Vu le travail théorique déjà effectué sur les LSQ, les mesures expérimentales sur des matériaux candidats n'offrent pas seulement une simple classification selon les états gappés et non gappés. Les études expérimentales se penchant sur la détection d'excitations fermioniques, comme les spinons, et sur la classification de leur spectre peuvent déjà aider à déterminer les scénarios théoriques les plus pertinents pour les matériaux présentement accessibles.

5.2 Revue de la littérature

Parmi les matériaux candidats ayant potentiellement un état de LSQ, les plus étudiés sont les sels organiques, le herbertsmithite ($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) et le $\alpha\text{-RuCl}_3$. Un des matériaux organiques et le herbertsmithite ont fait l'objet des études décrites dans ce chapitre. Cette section décrit ces deux matériaux et l'état des connaissances à leur égard.

5.2.1 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (qui sera appelé dmit-131 pour simplifier) est un sel organique quasi-bidimensionnel composé de couches alternantes du cation non magnétique EtMe_3Sb (Et = éthyle, Me = méthyle) et de $\text{Pd}(\text{dmit})_2$. Cette dernière molécule s'associe en dimères qui abritent un électron de spin- $1/2$ et qui se trouvent à reposer sur un réseau triangulaire. La Fig. 5.5 montre la structure du matériau ainsi que le réseau sur lequel repose le système magnétique.

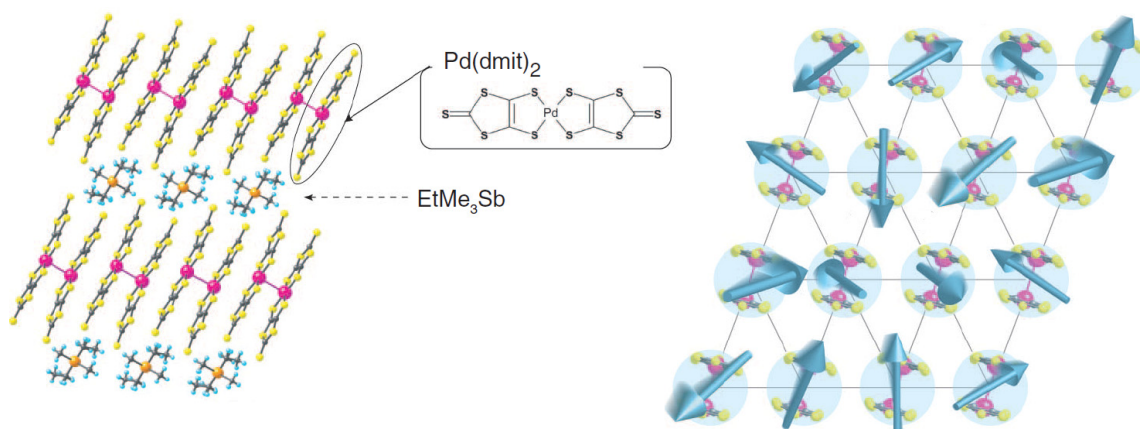


FIGURE 5.5 (Gauche) Structure du dmit-131 dans le plan $a - c$, montrant l'alternance des couches de cation non magnétique EtMe_3Sb et de dimères de $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ qui abritent un spin- $1/2$ chacun. (Droite) Les dimères, et leur spin, sont disposés sur un réseau triangulaire perpendiculaire à l'axe c . Figure adaptée de la Réf. [124].

Ayant des spin- $1/2$ sur un réseau offrant une frustration géométrique et étant un isolant tout juste au-delà de la transition de Mott, le dmit-131 est un excellent système dans lequel chercher un état de LSQ. L'absence de quelconque ordonnance ou gel des spins a été confirmée jusqu'à 19.4 mK grâce des des mesures de RMN[125]. Le couplage antiferromagnétique étant de l'ordre de $J \simeq 250$ K, les fluctuations du système de spins sont nécessairement quantiques. On retrouve la même signature d'un LSQ fluctuant jusqu'aux plus basses températures atteignables dans le $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ (BEDT pour simplifier), un autre matériau organique avec un réseau de spins triangulaire[126].

Ces matériaux possèdent donc les ingrédients de base d'un LSQ et des mesures thermodynamiques ont été effectuées pour tenter de détecter les excitations attendues de cet état. Dans les deux cas, la chaleur spécifique C/T montre une large valeur résiduelle de $\gamma \simeq 20 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ à $T \rightarrow 0$, et ce, en écartant la contribution des anomalies de Schottky [127, 128]. Les données pour le dmit-131 sont présentées dans la Fig. 5.6. Lorsque la même mesure est effectuée sur des composés parents au dmit-131 et au BEDT qui sont non magnétiques ou qui ont un ordre magnétique, on trouve $\gamma \simeq 0$ [127, 128].

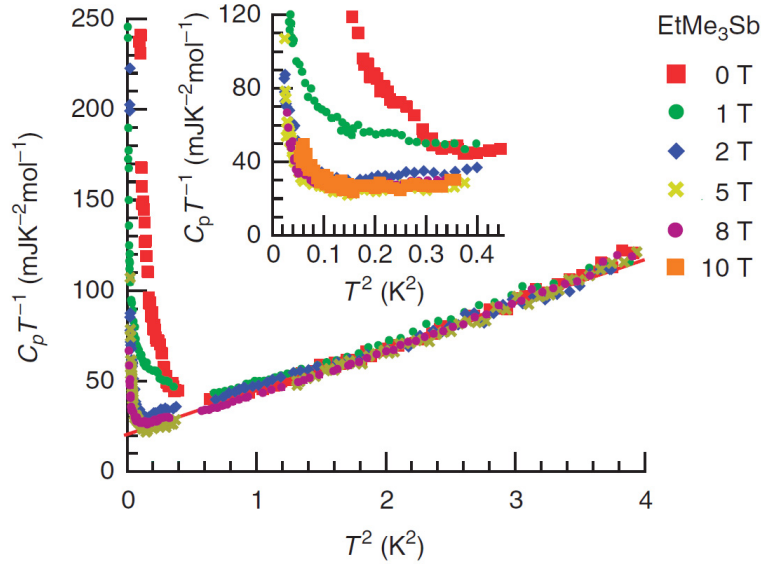


FIGURE 5.6 La chaleur spécifique à basse température du dmit-131. Ignorant la remontée attribuée aux groupes méthyle, on trouve une large chaleur spécifique résiduelle à $T \rightarrow 0$ de $\gamma \simeq 20 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$. Figure adaptée de la Réf. [128].

Il y a donc de bonnes raisons de croire que l'importante entropie résiduelle observée est effectivement celle qui est attendue d'un état de LSQ et que ces systèmes possèdent une densité appréciable d'excitations fermioniques à basse énergie.

Un point important restant à confirmer est la mobilité des excitations observées, la chaleur spécifique ne pouvant pas se prononcer sur le sujet. La sonde thermodynamique idéale pour la tâche est la conductivité thermique. Le groupe de Yuji Matsuda à Kyoto a effectué une telle étude [124] et a trouvé que le dmit-131 est non seulement un assez bon conducteur thermique, mais qu'il possède aussi une très large valeur résiduelle de κ/T à $T \rightarrow 0$ (Fig. 5.7). Ce terme résiduel étant d'origine fermionique et le matériau étant un isolant, ce résultat a immédiatement été interprété comme la signature de spinons mobiles non gappés dans le dmit-131, attirant beaucoup d'attention et en faisant un matériau candidat de premier plan dans la recherche pour un LSQ.

Notons toutefois que ce résultat diffère de celui obtenu par le même groupe dans le BEDT [129].

Les matériaux sont similaires à plusieurs égards, mais le BEDT semble être un significativement pire conducteur thermique qui ne montre aucun signe d'une conductivité résiduelle attribuable à des spinons, résultat interprété comme étant un signe que les spinons de ce matériau sont gappés. Avant l'étude décrite dans ce chapitre (et une étude simultanée indépendante), il n'y avait eu aucune tentative de reproduire les résultats sur le dmit-131.

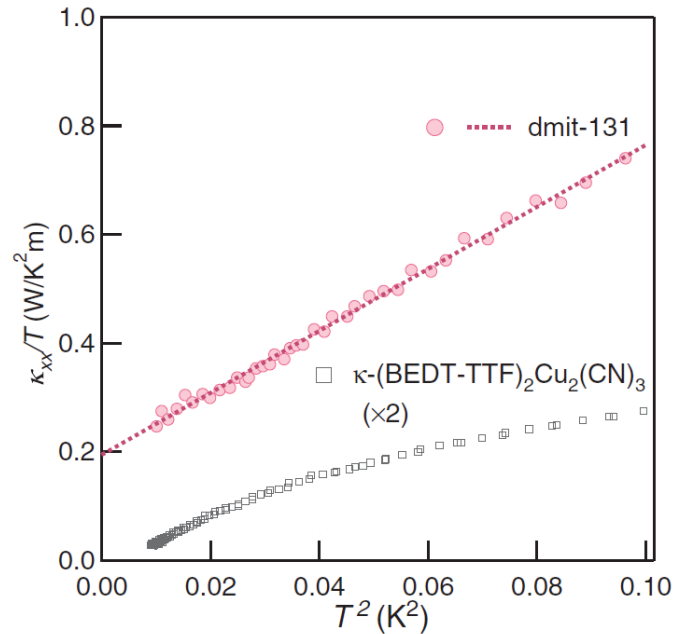


FIGURE 5.7 La conductivité thermique du dmit-131 telle que mesurée par le groupe de Kyoto est élevée et possède une large valeur résiduelle, suggérant une densité significative de spinons très mobiles. Le BEDT, pourtant similaire sur plusieurs plans, semble être considérablement moins conducteur et ne montre aucun signe d'excitations fermioniques. Figure adaptée de la Réf. [124].

5.2.2 Herbertsmithite

Le herbertsmithite ($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) est un matériau 2D constitué d'un empilement de plans kagomé. Les ions Cu^{2+} de spin- $\frac{1}{2}$ reposent sur les sites du réseau kagomé (Fig. 5.8) et constituent le système magnétique frustré qui est d'intérêt. Le herbertsmithite est considéré comme le candidat le plus prometteur pour la réalisation expérimentale d'un antiferroaimant kagomé Heisenberg. Ce modèle est d'un grand intérêt dans le domaine dû au nombre de coordination très bas du réseau kagomé et au fait qu'un tel système ne devrait pas s'ordonner à $T = 0$, contrairement l'antiferroaimant d'Heisenberg sur un réseau triangulaire.

Tout comme les matériaux organiques, le herbertsmithite est un isolant de Mott. Il est toutefois profondément dans l'état de Mott (comme le $\alpha\text{-RuCl}_3$) et la proximité de la transition métal-isolant,

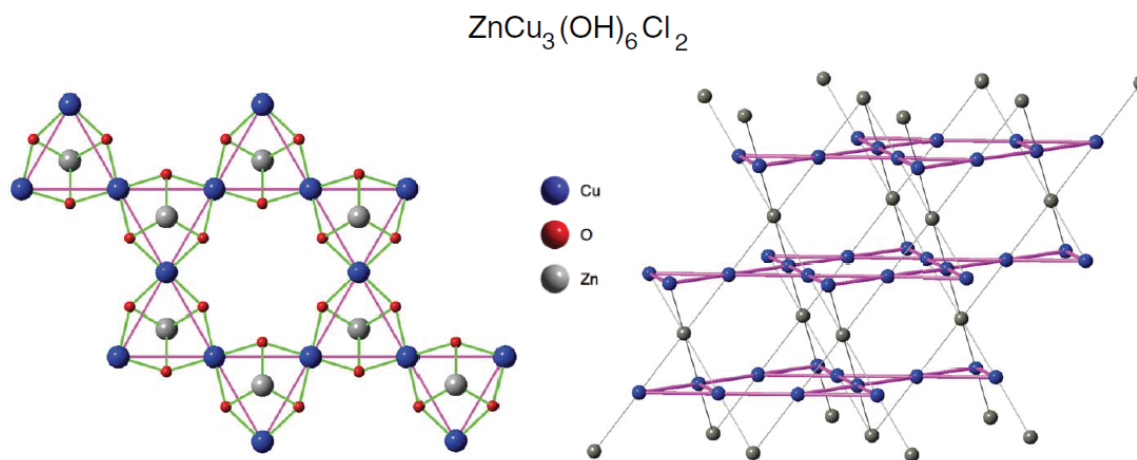


FIGURE 5.8 Structure cristalline du herbertsmithite. (Gauche) Les ions Cu^{2+} de spin- $\frac{1}{2}$ reposent sur un réseau kagomé, perpendiculaire à l'axe c cristallin. (Droite) Les plans kagomé sont empilés le long de l'axe c et intercalés par des atomes de zinc. Les atomes d'hydrogène, de chlore et d'oxygène (à droite seulement) ont été omis. Figure adaptée de la Réf. [119].

potentiellement importante pour les organiques, n'affecte pas la physique dans son cas. L'absence d'ordre magnétique ou de gel des spins est bien établie jusqu'à 50 mK[130, 131], malgré une interaction d'Heisenberg $J \sim 180 - 190$ K.

Plusieurs études ont tenté de déterminer si le spectre des spinons est gappé ou non, mais aucun consensus en n'est ressorti. Initialement, une étude de RMN[132] suivie de mesures de conductivité optique[133] ont suggéré la présence d'excitations sans gap. Une deuxième étude de RMN[134] a par la suite plutôt suggéré que les excitations de spins étaient gappées, conclusion rapidement supportée par des données de diffraction de neutrons[135]. Dernièrement, une nouvelle étude de RMN utilisant une technique se voulant plus raffinée utilisant une méthode de contraste et le temps de relaxation T_1 est venue de nouveau pencher le débat en faveur du scénario non gappé[136].

La chaleur spécifique du herbertsmithite a été étudiée à quelques reprises [131, 137, 138], mais l'interprétation des résultats s'avère compliquée. Malgré une anomalie de Schottky (voir la Fig. 5.9), une importante contribution venant des spins peut être distinguée. Cependant, celle-ci ne provient pas uniquement des plans kagomé puisque des atomes de cuivre ont tendance à occuper des sites de zinc interplans[139] (l'inverse n'est pas vrai, le zinc ne venant pas contaminer les sites kagomé). Parvenir à soustraire les contributions de Schottky et des défauts interplans pour extraire celle de potentielles excitations sur les plans kagomé dans la limite $T \rightarrow 0$ est un défi auquel s'attaquent présentement certains groupes.

La conductivité thermique n'étant pas contaminée par les phénomènes localisés, elle est une avenue de choix pour tenter d'observer un signal venant des spinons. La littérature ne compte à ce

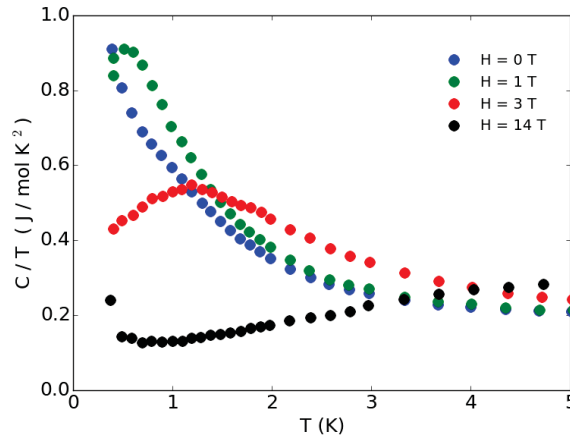


FIGURE 5.9 Chaleur spécifique du herbertsmithite tel que mesurée dans la Réf. [138], tracée comme C/T en fonction de T pour montrer l'anomalie de Schottky, un des facteurs qui rend difficile l'extraction d'un terme résiduel venant des spinons. Le pic associé à celle-ci se déplace clairement vers de plus hautes températures lorsque le champ magnétique appliqué augmente, mais un champ très intense serait requis pour s'assurer qu'il soit suffisamment loin du régime $T \rightarrow 0$.

jour aucune mesure de transport thermique dans le herbertsmithite.

Du côté théorique, les liquides de spin gappé Z_2 et non gappé $U(1)$ sont tous deux des états fondamentaux possibles pour un antiferroaimant kagomé Heisenberg[117]. Dans le cas précis du herbertsmithite, c'est le scénario $U(1)$ avec des spinons de Dirac que les calculs théoriques identifient comme étant l'état de plus basse énergie[140, 141, 142].

5.3 Résultats

5.3.1 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Huit échantillons de dmit-131 ont été mesurés dans le but de tenter de reproduire les résultats du groupe de Kyoto[124]. Les échantillons proviennent tous des mêmes fournisseurs que ceux utilisés pour l'étude de Kyoto, soit le groupe de Reizo Kato au Riken, à Tokyo.

Le Tableau 5.1 liste les échantillons et leurs caractéristiques. Les lettres dans les noms des échantillons identifient les différents lots (les différentes fournées) desquels sont issus les échantillons. L'échantillon F1 provient d'un lot différent, mais a été cru à partir des mêmes matières premières et sous les mêmes conditions, que les échantillons A et B de l'étude de Yamashita *et al.*[124] (noms utilisés dans l'article en question). L'échantillon G1, lui, est issu du même lot que l'échantillon C de

Échantillon	Dimensions (μm)	Contacts	a	b	c
C1	400 × 700 × 33	dépôt d'or + Ag	-0.016	0.42	0.75
C2	450 × 975 × 41	dépôt d'or + Ag	-0.020	0.33	0.58
C3	538 × 614 × 35	dépôt d'or + Ag	-0.025	0.23	0.61
D1	670 × 900 × 60	vernis GE	-0.019	0.29	0.66
D2	550 × 1000 × 60	pâte de carbone	-0.019	0.19	0.69
E1	550 × 1000 × 60	pâte de carbone	-0.041	0.24	0.56
F1	500 × 550 × 20	vernis GE	-0.012	0.30	0.74
G1	540 × 575 × 15	vernis GE	-0.012	0.21	0.70
A	1000 × 1000 × 50	pâte de carbone	1.928	57.5	2.0
B	1000 × 1000 × 50	pâte de carbone	1.095	31.5	2.0

TABLE 5.1 Liste des échantillons de dmit-131 mesurés, donnant leurs dimensions, la méthode utilisée pour poser leurs contacts et les paramètres d'un *fit* en loi de puissance de leur conductivité thermique sous 0.5 K ($\kappa/T = a + bT^c$, en mW/K²cm). Les lots auxquels appartiennent les échantillons sont identifiés par la lettre dans leur nom. Les échantillons A et B sont ceux de l'étude initiale du groupe de Kyoto[124] et leurs caractéristiques sont données telles que présentées dans l'ouvrage original.

la plus récente étude de Yamashita [143] (dont le comportement est qualitativement identique à celui des échantillons A et B de leur étude précédente) et que l'échantillon dont la chaleur spécifique a été mesurée par le groupe d'Osaka[128]. Pour poser les contacts thermiques sur les échantillons, trois méthodes différentes ont été utilisées, chaque méthode ayant été testée sur au moins deux échantillons. En plus d'utiliser de la pâte de carbone pour poser des contacts pour tenter de reproduire les conditions des mesures du groupe de Kyoto, le vernis GE a aussi été utilisé ainsi que la laque d'argent (appliquée sur de l'or préalablement déposé sur l'échantillon).

Pour tous les échantillons, la conductivité thermique a été mesurée dans le plan 2D du matériau, perpendiculairement à l'axe c cristallin. Le courant thermique a été appliqué selon l'axe a pour les échantillons C1, D2 ainsi que G1 et selon l'axe b pour l'échantillon C2. Pour les autres échantillons et pour les échantillons A et B de l'étude originale de Yamashita *et al.*, l'orientation exacte dans le plan 2D est inconnue.

La Fig. 5.10 montre les données de conductivité thermique recueillies sur tous les échantillons. On observe immédiatement que les huit courbes sont très similaires d'un point de vue qualitatif. Elles ont toutes une dépendance sous-linéaire en température et elles se dirigent vers un terme résiduel négligeable à température nulle. D'un point de vue quantitatif, un facteur d'environ 2

sépare la conductivité la plus élevée de la plus faible, les autres étant distribuées assez uniformément entre les deux extrêmes.

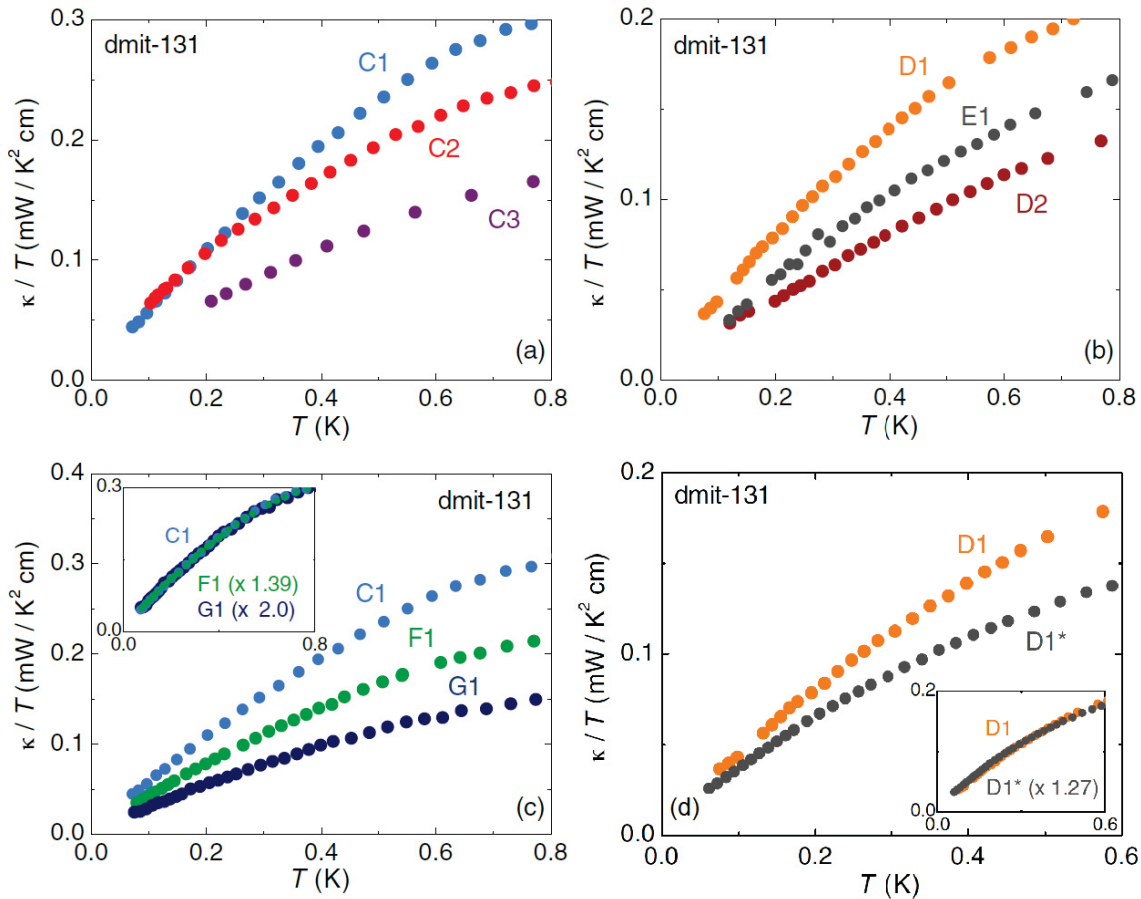


FIGURE 5.10 Conductivité thermique κ/T en fonction de T des huit échantillons de dmit-131 à champ magnétique nul. (a) échantillons C1, C2 et C3, (b) échantillons D1, D2, E1 et (c) échantillons C1, F1, G1. En encart en (c) : une comparaison de ces trois courbes avec des facteurs multiplicatifs de 1.39 et 2.0 appliqués aux données des échantillons F1 et G1, respectivement. (d) Conductivité thermique de l'échantillon D1 de dmit-131 pour la configuration originale des contacts (D1, identique au panneau (b)) et après une rotation de 90° des contacts (D1*). L'encart démontre que la dépendance en température est inchangée qualitativement et que les courbes sont identiques *modulo* un facteur de 1.27. Figure parue dans la Réf. [144].

Dans la Fig. 5.10(a), les trois échantillons du lot C sont comparés, leur conductivité thermique ayant été mesurée dans différentes directions : selon l'axe a pour le C1, selon l'axe b pour le C2 et selon une direction inconnue dans le plan a - b pour le C3. On ne remarque aucune anisotropie majeure, les dépendances en température étant très similaires et les amplitudes différant par un facteur inférieur à 2.

La Fig. 5.10(b) compare les deux échantillons du lot D. L'échantillon D1 a des contacts préparés

au vernis GE et de la pâte de carbone a été utilisée pour le D2. La méthode de préparation de contacts n'affecte aucunement l'aspect qualitatif des courbes et leur amplitude est similaire.

Dans la Fig. 5.10(c), ce sont trois échantillons de lots différents avec deux types différents de contacts qui sont comparés. L'échantillon C1 est contacté à l'aide de laque d'argent sur des dépôts d'or et les F1 et G1 à l'aide de vernis GE. L'encart montre clairement que les trois courbes ont une dépendance en température tout à fait identique, *modulo* un facteur d'au plus 2.

Pour mieux évaluer l'anisotropie du transport thermique à l'intérieur du plan a - b , les contacts de l'échantillon D1 ont été enlevés et de nouveaux contacts ont été posés perpendiculairement à la configuration originale. Le «nouvel» échantillon, nommé D1*, a une conductivité qui diffère de sa version antérieure par un facteur de seulement 1.27, tel que montré à la Fig. 5.10(d). Il est à noter que l'incertitude sur la conductivité thermique provenant du facteur géométrique des contacts est d'environ 20% et que le facteur de 1.27 est en deça de l'incertitude combinée des deux configurations des contacts. Ceci démontre que l'anisotropie du transport thermique dans le plan 2D du dmit-131 est minime.

La conductivité thermique sous 0.5 K de tous les échantillons est bien décrite par une loi de puissance de la forme $\kappa/T = a + bT^c$. La Fig. 5.11 montre de tels *fits* pour les échantillons C1, F1 et G1. Le Tableau 5.1 contient tous les paramètres issus des *fits*. Pour chaque échantillon, la conductivité résiduelle à $T \rightarrow 0$ donnée par le paramètre $a = \kappa_0/T$ est négligeable, allant de -0.041 à -0.012 mW/K²cm. La dépendance sous-linéaire a bien sûr pour effet de réduire la valeur de a (vers des valeurs négatives non physique dans ce cas), mais utiliser des *fits* linéaires ($c=1$) sous 0.2 K donne aussi des termes résiduels négligeables.

Une dépendance significativement sous linéaire ($c < 1$) de κ/T correspond non seulement à une conductivité phononique de loin inférieure à celle attendue dans la limite balistique ($c = 2$), mais aussi à une puissance inférieure à celle attendue ($c = 1$) pour des phonons fortement diffusés par des électrons (voir la section 1.1.2). La diffusion sur les électrons étant absente dans cet isolant, des excitations magnétiques sont probablement en cause. Une explication possible de la diffusion étrange que semble subir les phonons est présentée à la section 5.4.1.

Les données recueillies sur un nombre important d'échantillons démontrent que la conductivité thermique du dmit-131 n'a qualitativement pas de dépendance, et quantitativement peu de dépendance, sur le lot duquel provient l'échantillon, l'orientation selon laquelle la mesure est effectuée ou le type de contacts utilisé. Les résultats pour tous les échantillons indiquent que la conductivité résiduelle $\kappa_0/T \simeq 0$ dans ce matériau et suggèrent l'absence de spinons fermioniques mobiles non gappés.

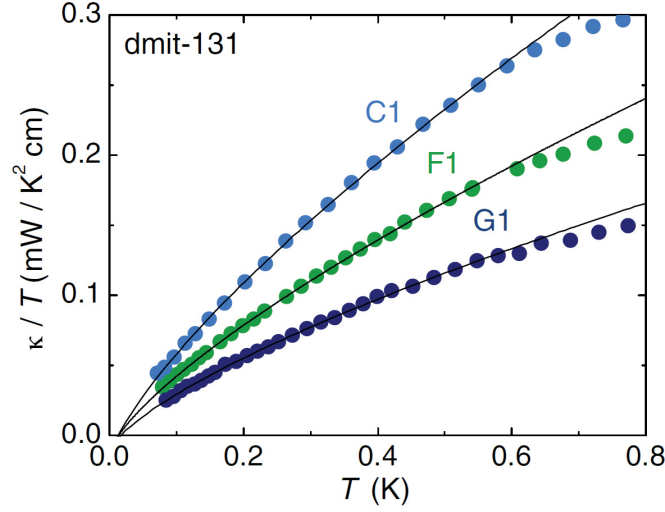


FIGURE 5.11 Mêmes données qu'en Fig. 5.10(c) auxquelles sont appliqués des *fits* $\kappa/T = a + bT^c$ sous 0.5 K. Les paramètres de ces *fits* sont donnés dans le Tableau 5.1. Figure parue dans la Réf. [144].

5.3.2 Herbertsmithite

L'échantillon de herbertsmithite mesuré est issu d'une technique de croissance en solution aqueuse[145]. Ses dimensions sont de $526 \mu\text{m} \times 774 \mu\text{m} \times 326 \mu\text{m}$ (longueur \times largeur \times épaisseur). Son orientation par rapport à ses axes cristallins n'a pas été déterminée avant les mesures et un bris a mené à la perte de l'échantillon une fois les mesures complétées. Pour toutes les mesures qui suivent, le courant thermique a été appliqué sur la longueur de l'échantillon. Lorsqu'un champ magnétique était appliqué, celui-ci était perpendiculaire au courant, le long de l'épaisseur.

Toutes les données de conductivité thermique en fonction de la température, prises à des champs magnétiques de $H = 0, 5, 10$ et 15 T, sont montrées dans la Fig. 5.12. Sous 200 mK, on n'observe aucune dépendance en champ. Toutes les courbes s'extrapolent vers une valeur résiduelle nulle à $T \rightarrow 0$. Au-delà de 200 mK, une dépendance en champ non monotone apparaît. La conductivité thermique s'améliore jusqu'à 10 T et s'empire par la suite lorsque le champ est augmenté à 15 T.

La Fig. 5.13(a) montre les données à champ nul sous 0.4 K. Un *fit* en loi de puissance $\kappa/T = a + bT^c$ sous 0.25 K décrit bien les données et permet d'évaluer le comportement à $T \rightarrow 0$. On obtient ainsi une valeur négligeable de $\kappa_0/T = a = -0.003 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ pour la conductivité résiduelle. En raison de l'absence de dépendance en champ à très basse température, on obtient des valeurs similairement minimales de $a = -0.009, -0.008$ et $-0.012 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ à $H = 5, 10$ et 15 T, respectivement. Ces résultats suggèrent donc l'absence de spinons fermioniques contribuant au transport thermique.

Les *fits* utilisés à très basse température retournent des valeurs entre 1.3 et 1.5 pour l'exposant

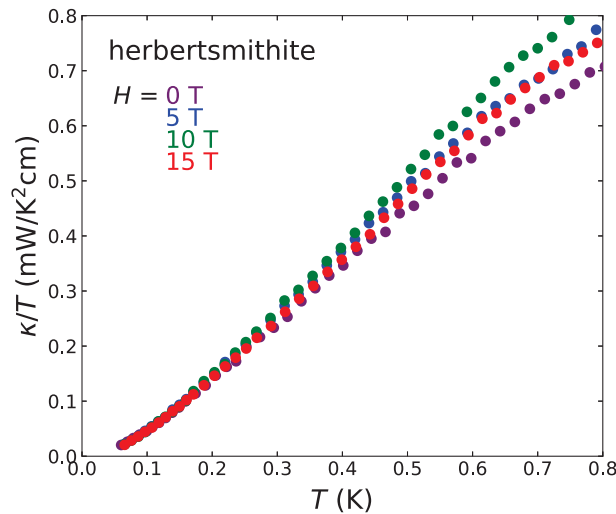


FIGURE 5.12 Conductivité thermique du herbertsmithite en fonction de la température sous 0.8 K pour différentes intensités de champ magnétique appliquées perpendiculairement au courant de chaleur.

c de la dépendance en température de la conductivité thermique. Étant nettement inférieures à la valeur de $c = 2$ attendue pour un transport phononique balistique, les valeurs obtenues ici suggèrent que les phonons dans le herbertsmithite sont tout de même assez diffusés, malgré le fait qu'il soit un isolant. En l'absence d'électrons, vu la nature du matériau, les excitations responsables de cette diffusion sont vraisemblablement magnétiques.

Le mécanisme de diffusion des phonons, quelle que soit sa nature, possède une dépendance en champ magnétique assez particulière. Dans la Fig. 5.13(b), la variation de la conductivité thermique en fonction du champ est tracée comme $\Delta\kappa(H)/\kappa(0) \equiv (\kappa(H) - \kappa(0))/\kappa(0)$, où $\kappa(0)$ est la valeur à champ nul, pour différentes températures. On y observe que la conductivité augmente et puis diminue éventuellement lorsque le champ augmente, ayant un pic à 10 T. Ce comportement non monotone est visible à toutes les températures sous 1 K, l'effet étant plus marqué à haute température. Les larges sauts en amplitudes de champ donnent une résolution trop faible pour déterminer l'emplacement exact du pic et s'il se déplace en fonction de la température. Toutefois, les données brutes de la Fig. 5.12 ont toutes la même évolution graduelle en température, suggérant que le pic devrait avoir une faible dépendance en température.

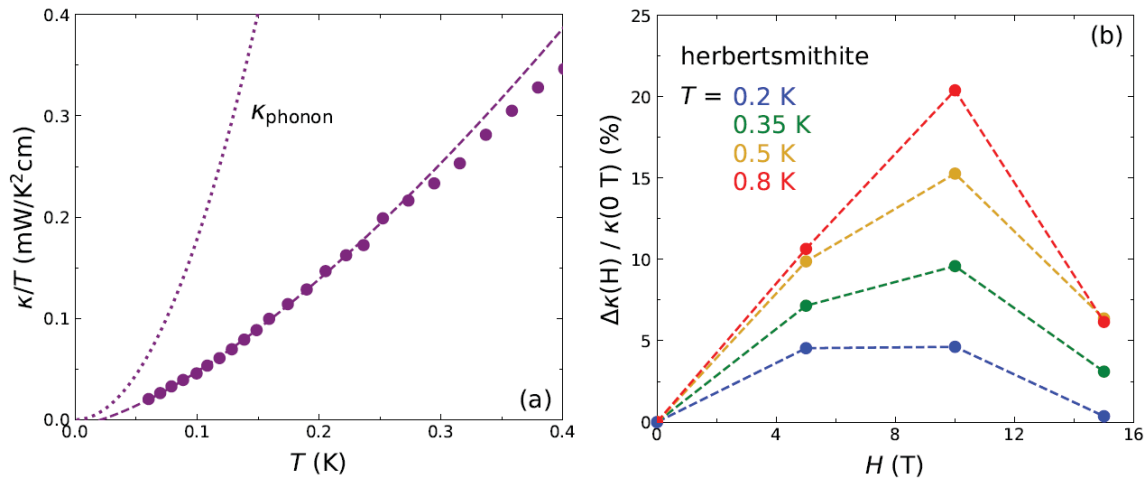


FIGURE 5.13 (a) Conductivité thermique à champ nul du herbertsmithite, *fit* des données sous 0.25 K (trait discontinu) et calcul théorique de la contribution phononique (ligne pointillée, voir la section 5.4.1). (b) Variation de la conductivité thermique en fonction du champ à différentes températures, exprimée en $\Delta\kappa(H)/\kappa(0) \equiv (\kappa(H) - \kappa(0))/\kappa(0)$, où $\kappa(0)$ est la valeur à champ nul.

5.4 Discussion

Différents aspects des résultats de la section précédente dans le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ et dans le herbertsmithite seront discutés dans les sous-sections qui suivent.

5.4.1 Conductivité thermique phononique

N'ayant aucune indication qu'il y a des spinons mobiles contribuant au transport thermique dans les deux matériaux à l'étude, l'interprétation la plus prudente est que les signaux mesurés sont dominés par les phonons. Afin de mieux comprendre le comportement de ceux-ci, il est utile de comparer la dépendance en température de leur conductivité thermique à celle d'une conductivité phononique balistique donnée par $\kappa_{ph} = \frac{1}{3}C_{ph}v_{ph}l_{ph}$ (voir la section 1.1.2).

Pour le dmit-131, les valeurs requises pour le calcul de la conductivité thermique phononique sont $C_{ph} = 24 \text{ mJ/mol K}^4 T^3$ [128], $l_{ph} = 120 \text{ }\mu\text{m}$ ^a (échantillon F1) et $v_{ph} = 2000 \text{ m/s}$ (estimée). Pour le herbertsmithite, $C_{ph} \simeq 0.3 \text{ mJ/mol K}^4 T^3$ (estimé de la Réf. [131]), $l_{ph} = 567 \text{ }\mu\text{m}$ ^a et $v_{ph} = 3600 \text{ m/s}$ ^b. On obtient ainsi $\kappa_{ph} = 37 T^3 \text{ mW/K}^4 \text{ cm}$ pour l'échantillon F1 de dmit-131 et $\kappa_{ph} = 18 T^3 \text{ mW/K}^4 \text{ cm}$ pour le herbertsmithite.

a. Les libres parcours moyens sont calculés à l'aide de la formule $l_{ph} = 2\sqrt{wt/\pi}$, tel que décrit dans la section 1.1.2.

b. La vitesse du son (moyenne) a ici été calculée à partir de la chaleur spécifique à l'aide de l'Éq. 1.11.

Les Fig. 5.14 et Fig. 5.13(a) comparent les conductivités thermiques phononiques calculées dans la limite balistique (lignes pointillées) aux courbes mesurées correspondantes.

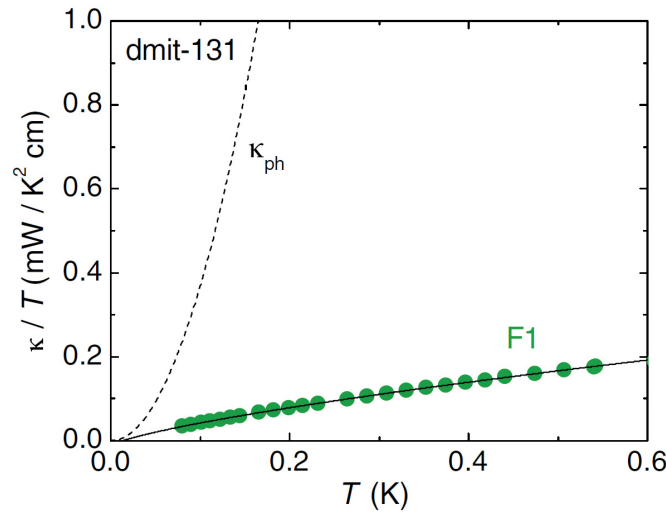


FIGURE 5.14 La conductivité thermique de l'échantillon F1 de dmit-131 est comparée à la conductivité thermique phononique attendue pour cet échantillon si les phonons étaient principalement diffusés par les parois de celui-ci. Figure parue dans la Réf. [144].

Dans les deux matériaux, on observe que la conductivité thermique mesurée, vraisemblablement dominée par les phonons, est bien inférieure aux valeurs attendues si le transport des phonons était balistique. Ceci confirme ce qui avait été suggéré plus tôt par l'observation dans les deux matériaux d'un κ_{ph}/T proportionnel à une puissance de la température significativement inférieure à 2 : les phonons dans ces systèmes sont assez fortement diffusés. Vu l'absence d'électrons dans ces isolants, les excitations magnétiques détectées par la chaleur spécifique (localisées puisqu'elles ne contribuent pas au transport thermique) sont probablement responsables de la diffusion des phonons.

Les spinons peuvent-ils diffuser les phonons ? La diffusion électron-phonon, elle, est bien connue et ses effets sont facilement observables. Les spinons, essentiellement des électrons sans charge, interagissent-ils avec les phonons d'une façon similaire ? Ils se trouve que, si les spinons ont une surface de Fermi, l'élément de matrice qui les couple aux phonons est le même que celui entre les électrons et les phonons[146]. La charge du fermion n'a pas d'importance puisque la distorsion locale du réseau causée par un phonon perturbe les surfaces de Fermi de la même manière. Il est donc raisonnable d'interpréter les résultats dans le dmit-131 et le herbertsmithite en termes de phonons fortement diffusés par des spinons.

Si la diffusion est due à des excitations magnétiques, il est naturel de se demander si le spectre de ces excitations a une dépendance en champ et si celle-ci pourrait conférer une dépendance en

champ à la conductivité thermique. La Fig. 5.15 montre la conductivité thermique du dmit-131 jusqu'à plus haute température (4 K) à champ nul et à $H = 10$ T appliqué perpendiculairement au plan 2D (le même champ appliqué parallèlement au plan produit essentiellement le même résultat). On observe une faible augmentation ($\leq 5\%$) de la conductivité en champ, qui suit très bien l'effet d'un champ sur la chaleur spécifique [128]. La dépendance en champ de la conductivité thermique du herbertsmithite est plus importante, comme il avait été vu dans la section précédente. L'anomalie de Schottky [138] complique cependant la tâche de comprendre si la dépendance champ suit bien celle de la densité d'excitations magnétiques.

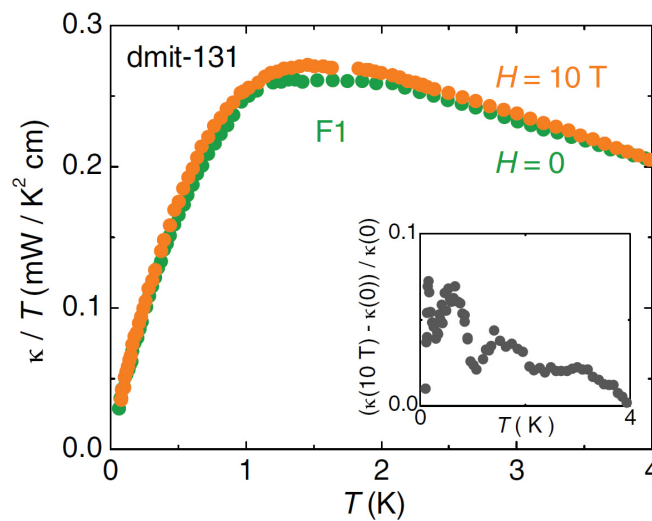


FIGURE 5.15 Conductivité thermique de l'échantillon F1 de dmit-131 à champ nul et à $H = 10$ T appliqué perpendiculairement au plan 2D, montrant une faible dépendance en champ entre 0 et 4 K. En encart, la différence relative $(\kappa(10 \text{ T}) - \kappa(0))/\kappa(0)$ entre les deux courbes. Figure parue dans la Réf. [144].

Le scénario d'une conductivité thermique dominée par des phonons diffusés par des excitations magnétiques n'est pas une nouvelle idée dans le domaine puisqu'il se concrétise dans d'autres candidats de LSQ. Parmi ceux-ci, on compte le $\text{Na}_{3+x}\text{Ir}_3\text{O}_8$, le YbMgGaO_4 et le $\alpha\text{-RuCl}_3$. La conductivité thermique de ces trois matériaux est comparée à celle du dmit-131 et du herbertsmithite à la Fig. 5.16. On observe un comportement similaire dans tous les matériaux, notamment une dépendance en température nettement sous-quadratique de κ/T et aucune conductivité résiduelle κ_0/T discernable.

Avec sa structure hyperkagomé, le $\text{Na}_{3+x}\text{Ir}_3\text{O}_8$ est un candidat prometteur pour un LSQ en 3D. Lorsque le contenu de sodium est maximal ($x = 1$), le $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ est un antiferroaimant. En réduisant le contenu de sodium, le système traverse une transition de Mott et est rendu un métal non magnétique à $x = 0$, $\text{Na}_3\text{Ir}_3\text{O}_8$. Malgré la présence d'électrons, κ_{ph} s'approche de la limite balistique dans le composé métallique [147]. Cependant, dans le $\text{Na}_{3.6}\text{Ir}_3\text{O}_8$ qui est un isolant, κ_{ph}

est grandement affaibli et les phonons sont beaucoup plus diffusés, vraisemblablement par les excitations magnétiques vues en chaleur spécifique.

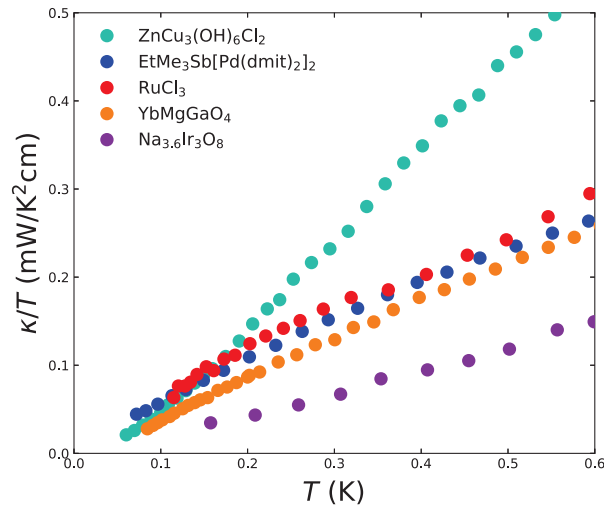


FIGURE 5.16 La conductivité thermique du dmit-131 et du herbertsmithite est comparée à celle du RuCl_3 [148], du YbMgGaO_4 [149] et du $\text{Na}_{3.6}\text{Ir}_3\text{O}_8$ [147]. Toutes les données sont à champ nul, sauf pour le RuCl_3 où un champ de 7.5 T est requis pour supprimer un ordre magnétique en zigzag.

Le $\alpha\text{-RuCl}_3$, lui, est une réalisation expérimentale du modèle de Kitaev sur un réseau en nid d'abeille. Son potentiel état de LSQ apparaît en appliquant 7.5 T, champ requis pour supprimer un ordre magnétique en zigzag. C'est précisément à cet endroit où les fluctuations magnétiques sont maximisées qu'on observe un minimum de la conductivité thermique (principalement phononique) en fonction du champ [148]. Dans le YbMgGaO_4 , la chaleur spécifique détecte clairement la présence d'excitations magnétiques et la loi de puissance décrivant la conductivité thermique est celle d'un transport phononique fortement diffusé [149].

Tout semble indiquer que le scénario envisagé d'une conductivité thermique essentiellement phononique limitée par la diffusion provenant d'excitations magnétiques dresse un portrait réaliste de la physique du dmit-131 et du herbertsmithite. Chacun a cependant des particularités qui doivent être expliquées.

Dans le cas du dmit-131, κ_{ph}/T est sous linéaire en température. Pour des spinons pouvant diffuser les spinons au même titre que des électrons, même une très forte diffusion devrait produire un $\kappa_{ph}/T \propto T$. Une explication possible serait de la diffusion phonon-phonon anharmonique additionnelle. La Fig. 5.17 montre que la conductivité thermique est bien décrite jusqu'à au moins 1 K avec un *fit* de la forme

$$\frac{\kappa}{T} = a + \frac{bT^2}{1 + \frac{bT}{c} + dT^3} \quad (5.1)$$

où b n'est pas un paramètre ajusté, mais le coefficient calculé pour $\kappa_{ph} = bT^3$ dans la limite balistique. Le deuxième terme décrit la contribution phononique et son dénominateur permet de décrire différents régimes de température où différents mécanismes de diffusion s'activent. À $T \rightarrow 0$, le terme phononique devient simplement $\kappa_{ph}/T \propto T^2$, la limite balistique. Cette limite est rapidement quittée à température finie lorsque le deuxième terme du dénominateur devient non négligeable. Lorsque ce terme domine, $\kappa_{ph}/T \propto T$ comme dans les systèmes où la diffusion électron-phonon est importante. Ce deuxième terme du dénominateur serait donc vraisemblablement dû aux spinons. À plus haute température (à plus de ~ 0.4 K) le troisième terme s'active donnant un κ_{ph}/T sous linéaire. Ce troisième terme, cubique en température, pourrait possiblement être associé à la diffusion phonon-phonon anharmonique. Cela permettrait d'expliquer la dépendance sous linéaire en température sans faire intervenir un type plus exotique de diffusion sur des excitations magnétiques. Cette analyse résulte en un κ_0/T fini (donné par le paramètre a), mais celui-ci reste inférieur à $0.02 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ et de très loin inférieur à ce qui est observé par Yamashita *et al.* [124].

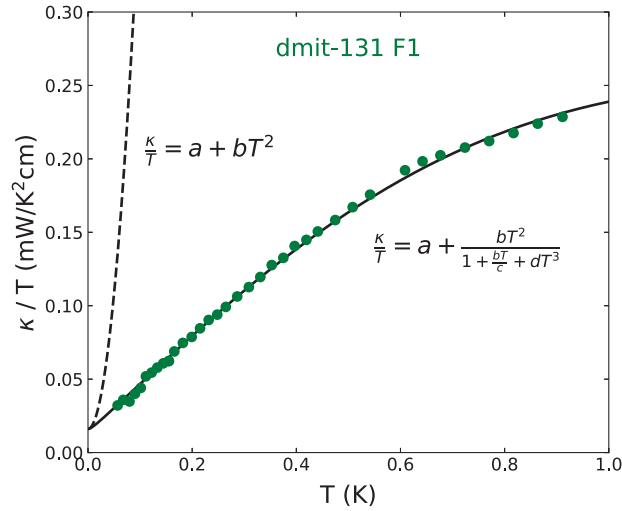


FIGURE 5.17 Conductivité thermique de l'échantillon F1 de dmit-131 avec un fit de la forme $\frac{\kappa}{T} = a + \frac{bT^2}{1 + \frac{bT}{c} + dT^3}$ où b est un coefficient calculé (ligne solide), comparée à la prédiction $\kappa_{ph}/T = bT^2$ pour une conductivité phononique balistique (ligne pointillée). La limite balistique ne s'applique que très près de $T = 0$ en raison de la forte diffusion.

D'autres explications possibles pour la dépendance en température particulière de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique du dmit-131 sont données par de récentes théories. Une de

ces théories[150] considère les singulets localisés qui peuvent apparaître comme des défauts dans un para-aimant quantique frustré sur un réseau triangulaire de spins- $\frac{1}{2}$. Ceux-ci engendreraient une chaleur spécifique $C \propto T^{0.7}$ et diffuseraient les phonons de manière à ce que κ_{ph}/T ait une dépendance tout au plus linéaire en température. Une autre théorie[151] trouve des excitations non gappées ayant une chaleur spécifique $C \propto T$ dans un antiferroaimant spin- $\frac{1}{2}$ de Heisenberg sur un réseau triangulaire dont l'interaction d'échange contient du désordre étouffé (*quenched randomness*).

Pour ce qui est du herbertsmithite, c'est la dépendance en champ magnétique non monotone de la conductivité thermique phononique qui doit être expliquée. Les phonons pourraient être diffusés par les spins des défauts interplans Cu^{2+} , par les excitations de spin des plans kagomé ou par une combinaison des deux. La dépendance non monotone de la conductivité thermique soulignée à la Fig. 5.13(b) débute par une augmentation de $\kappa(T)$ jusqu'à 10 T. Ceci suggère un affaiblissement du mécanisme de diffusion dominant. Une possibilité est que les spins interplans Cu^{2+} s'alignent progressivement avec le champ externe, diminuant leur capacité à diffuser les phonons. Un scénario semblable a été proposé pour expliquer le comportement du SmB_6 [152], matériau dans lequel des impuretés de terres rares semblent diffuser les phonons. À basse température, la conductivité thermique augmente lorsqu'un champ magnétique vient gapper ces impuretés. Une autre possibilité est que le champ gèle l'état de LSQ existant à champ nul et que le solide de spin à moments magnétiques réduits résultant[153] est plus propice au déplacement des phonons. Dans les deux cas, les excitations de spin seraient bien couplées aux phonons et localisées, ne contribuant pas au transport thermique.

Pour expliquer la chute de la conductivité thermique en passant de 10 T à 15 T, il semble cependant nécessaire de faire intervenir des excitations de spin mobiles. Le kapelassite Ca, un antiferroaimant spin- $\frac{1}{2}$ avec un réseau kagomé, a un comportement similaire[154] et est un bon point de référence. À 2 K, lorsqu'il est dans sa phase ordonnée, il montre une augmentation initiale de κ en champ, attribuable à l'alignement des spins des défauts cristallins, suivie d'une chute à plus haut champ, attribuée aux excitations de spins mobiles qui se retrouvent gappées. Le pic résultant en $\Delta\kappa(H)/\kappa(0)$ à 8 T est similaire à celui observé à 10 T dans le herbertsmithite, suggérant qu'il y a possiblement un parallèle à faire entre les deux systèmes. Une anomalie à 10 T peut être observée par d'autres sondes dans le herbertsmithite, entre autres par des mesures de torque magnétique[155].

5.4.2 Capacité à observer la conductivité thermique des spinons

Lorsque les résultats ont été présentés, l'absence d'un terme résiduel κ_0/T dans les deux matériaux a été prise comme une forte indication qu'il n'y avait pas d'excitations de spin fermioniques mobiles contribuant au transport thermique. Tout porteur de chaleur fermionique devant nécessairement contribuer une valeur finie à ce terme, cette conclusion peut paraître évidente. Cependant,

un point rarement soulevé est que cette conclusion prend pour acquis que le couplage entre les phonons et les spinons ne disparaît pas à $T \rightarrow 0$ et que les spinons peuvent se thermaliser avec le système phononique jusqu'aux plus basses températures atteignables.

Comme il a été expliqué dans la section 1.3, lorsque deux types de porteurs de chaleur coexistent dans un matériau et que l'un d'eux n'est couplé à la source de chaleur qu'à travers l'autre espèce, celui-ci cesse de contribuer au transport thermique lorsqu'il perd sa capacité à se thermaliser avec l'autre espèce. Dans le cas présent, ce sont les spinons qui ne peuvent pas être alimentés en chaleur à travers les fils d'argent et les contacts, ceux-ci n'abritant pas de telles quasiparticules. Les spinons sont donc entièrement dépendant des phonons et doivent recevoir la chaleur de ceux-ci pour pouvoir ensuite la transporter vers le côté froid de l'échantillon (devant par la suite redonner la chaleur aux phonons pour qu'elle soit évacuée à travers le contact). Si les spinons et les phonons ne sont pas couplés, les spinons ne voient pas le gradient thermique présent à travers l'échantillon et ce canal potentiel de transport n'est pas actif.

Puisque le couplage en question doit nécessairement disparaître à $T \rightarrow 0$, la question d'importance est : quelle est la température $T_{\text{découplage}}$ à laquelle la force du couplage commence à chuter de manière à engendrer la perte observable du canal de conduction des spinons ? Si cela a lieu sous la plus basse température atteinte (~ 60 mK pour les présentes mesures), toutes les données mesurées contiennent encore une composante venant des spinons (s'il en a bien une) et leur extrapolation à $T \rightarrow 0$ devrait bien révéler le κ_0/T associé. Si $T_{\text{découplage}}$ se situe dans la gamme de températures mesurées, la courbe obtenue devrait montrer la signature d'une transition d'un régime où phonons et spinons contribuent au transport vers un régime où seuls les phonons conduisent la chaleur. Lorsque extrapolé à $T \rightarrow 0$, ce dernier régime à très basse température ne révélerait aucun signe des spinons mobiles. La Fig. 5.18 montre un exemple d'un tel découplage entre les phonons et les magnons présents sous champ magnétique dans le Nd_2CuO_4 [156]. La contribution venant des magnons ($\kappa_{\text{mag}} \propto T^3$) disparaît sous environ 0.2 K lorsqu'ils perdent leur couplage aux phonons. La dernière possibilité est que $T_{\text{découplage}}$ soit supérieure à la plus haute température mesurée. Dans un tel cas, le signal mesuré serait entièrement phononique d'origine sur toute la gamme de températures explorées, malgré la présence de spinons mobiles dans le système.

Dans les matériaux supraconducteurs où le découplage électron-phonon est bien connu, $T_{\text{découplage}}$ est habituellement de l'ordre de quelques centaines de millikelvins. En assumant un tel ordre de grandeur pour le couplage spinon-phonon, la signature de la présence de spinons mobiles à laquelle on pourrait le plus réalistiquement s'attendre est celle d'une conductivité qui perd un de ses canaux lors d'un balayage en température sous 1 K. L'observation d'un κ/T qui s'extrapole vers un κ_0/T fini, elle, est moins probable et révélerait que non seulement les spinons mobiles sont présents, mais qu'il sont aussi relativement très fortement couplés aux phonons.

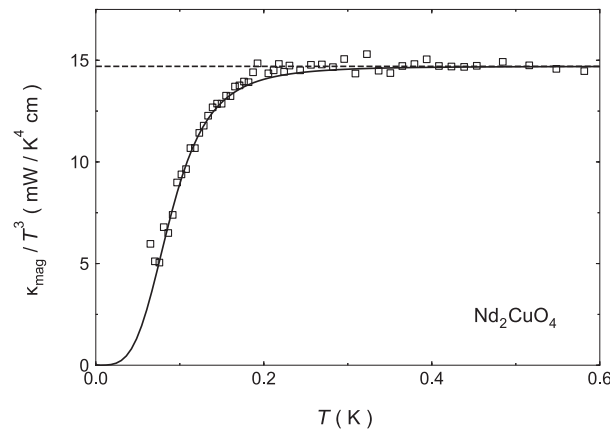


FIGURE 5.18 Découplage entre les phonons et les magnons dans le Nd_2CuO_4 observé en conductivité thermique [156]. La conductivité venant des magnons ($\kappa_{\text{mag}} \propto T^3$ puisque les magnons sont des bosons) disparaît abruptement sous 0.2 K en raison de la perte du couplage entre ceux-ci et les phonons dans le système. Le découplage des porteurs de chaleur au milieu de la gamme de températures mesurées est un phénomène clairement identifiable.

Puisque ces deux signatures ne sont pas observées ici, le seul argument possible restant pour réconcilier les données et l'existence de spinons mobiles est de postuler un $T_{\text{découplage}}$ au-delà des températures mesurées. Dans un tel cas, le couplage serait relativement faible, fait qui contredit l'observation de phonons assez fortement diffusés jusqu'à très basse température.

Pour clarifier la question de l'observabilité d'une contribution à la conductivité thermique venant de spinons mobiles, des calculs théoriques tentant d'estimer la force du couplage spinon-phonon seraient particulièrement utiles. Faute de cela, des mesures à plus haute température pourraient tenter de voir si une composante associée aux spinons apparaît éventuellement lorsque le couplage serait rétabli.

5.4.3 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ - Incompatibilité avec les résultats antérieurs

La conductivité thermique du dmit-131 présentée ici diffère grandement de celle mesurée par Yamashita *et al.* en 2010[124]. La Fig. 5.19 compare directement les présents résultats à ceux du groupe de Kyoto. On note tout d'abord la différence d'échelle verticale entre les données de Kyoto (axes de gauche) et celles de Sherbrooke (axes de droite), soit des facteurs de 10 et de 7.5 pour les panneaux (a) et (b) respectivement. À $T = 0.1$ K, on observe une conductivité 50 fois plus grande dans l'échantillon A que dans le F1 (Fig. 5.19(a)). À $T = 0.7$ K, c'est par un facteur de 40 que l'échantillon A surclasse le C1 (Fig. 5.19(b)).

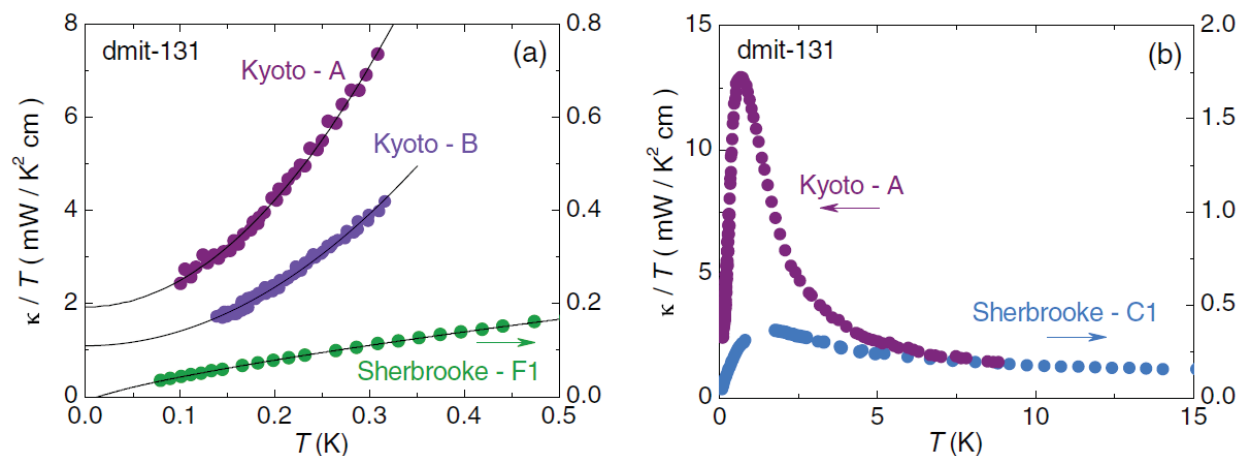


FIGURE 5.19 (a) κ/T en fonction de la température pour l'échantillon F1 mesuré à Sherbrooke (en vert, échelle de droite) et pour les échantillons A (mauve) et B (violet) mesurés par le groupe de Kyoto[124](échelle de gauche). Il y a un facteur de 10 entre les échelles verticales. Les lignes sont des *fits* : en loi de puissance sous 0.5 K pour l'échantillon F1 et quadratique avec les paramètres donnés dans l'ouvrage original pour les échantillons A et B. (b) κ/T en fonction de la température pour l'échantillon C1 mesuré à Sherbrooke (en bleu, échelle de droite) et pour l'échantillon A mesuré à Kyoto (en mauve, échelle de gauche) jusqu'à plus haute température. Il y a un facteur 7.5 entre les échelles verticales. Figure parue dans la Réf. [144].

En plus des significatives différences quantitatives, l'aspect qualitatif des courbes de Yamashita et collègues est aussi totalement différent. Le groupe de Kyoto utilise des *fits* quadratiques pour décrire leurs courbes de κ/T en fonction de la température, tandis que les sept échantillons de la présente étude ont une dépendance sous-linéaire en température (voir Tableau 5.1). La différence la plus importante demeure toutefois l'extrapolation des courbes vers $\kappa_0/T \simeq 1.9$ et 1.1 mW/K²cm pour les échantillons A et B de Yamashita *et al.* respectivement, tandis que les sept échantillons mesurés à Sherbrooke produisent un κ_0/T tout à fait négligeable en imposant une limite supérieure $\kappa_0/T < 0.02$ mW/K²cm. La preuve la plus convaincante de la présence de spinons mobiles non gappés n'est donc aucunement reproductible.

Les résultats dans le dmit-131 rapportés ici se trouvent à être très similaires et compatibles avec ceux rapportés par Yamashita pour un autre candidat de LSQ organique, le BEDT[129]. En effet, si l'étude du groupe de Kyoto dans le dmit-131 est mise à l'écart, on se retrouve avec un bon accord entre les conductivités thermiques de ces deux matériaux organiques ayant des chaleurs spécifiques similaires[127, 128]. Ceci rend encore plus étrange l'observation d'une énorme conductivité ayant un large terme résiduel dans seulement quelques échantillons de dmit-131.

Simultanément à la publication de la présente étude, un groupe de Fudan en Chine publiait sa propre étude conductivité thermique sur le dmit-131[157]. Leurs trois échantillons, toujours

de la même provenance, révèlent un comportement identique que ceux mesurés à Sherbrooke. La Fig. 5.20 compare les résultats des trois études avec les autres exemples de candidats de LSQ présentés plus tôt. Il est à noter que le terme résiduel a été soustrait des données de Kyoto pour pouvoir les tracer sur la même figure. Encore une fois, en omettant l'étude du groupe de Kyoto dans le dmit-131, on observe un bon accord au sein des candidats de LSQ les plus étudiés.

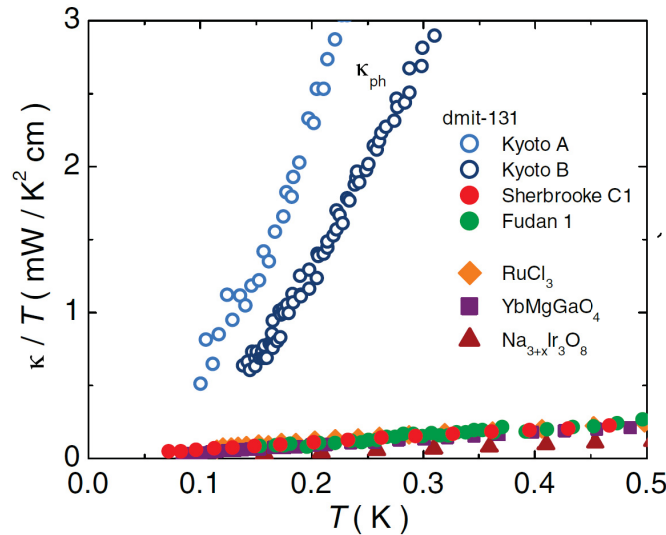


FIGURE 5.20 Conductivité thermique à basse température du dmit-131 de la présente étude (échantillon C1), du groupe de Kyoto[124] ainsi que du groupe de Fudan[157], comparés à d'autres candidats de LSQ : le RuCl_3 [148], le YbMgGaO_4 [149] et le $\text{Na}_{3+x}\text{Ir}_3\text{O}_8$ [147]. Figure parue dans la Réf. [144].

Très peu de temps après la publication de la présente étude, Yamashita a publié une note [143] offrant une explication possible pour la grande difficulté à reproduire son étude initiale[124]. Cet ouvrage montre les résultats des échantillons A et B déjà connus et y ajoute quatre autres échantillons (C, D, E et F). Bien que tous les cristaux aient encore la même provenance, seuls les C et D ont un comportement similaire aux A et B, les échantillons E et F ayant une conductivité de 50 à 100 fois plus basse et ne montrant pas de terme résiduel fini (voir la Fig. 5.21). Les résultats initiaux ne sont donc pas fiablement reproduits au sein du groupe de Kyoto. Il suggère qu'il existe des échantillons « haut- κ » et des échantillons « bas- κ ».

Yamashita cite la présence d'impuretés, de microfissures ou de différents domaines structuraux comme explications possibles de la variation entre les différents échantillons. Les impuretés sont une cause improbable, puisque l'échantillon F1 a été crû à partir des mêmes matières premières que les échantillons A et B. De plus, les échantillons G1 et C proviennent d'un seul et même lot de croissance. Une grande disparité entre la pureté de ces échantillons est improbable. Pour clarifier la question des microfissures qui pourraient possiblement apparaître si ces échantillons fragiles

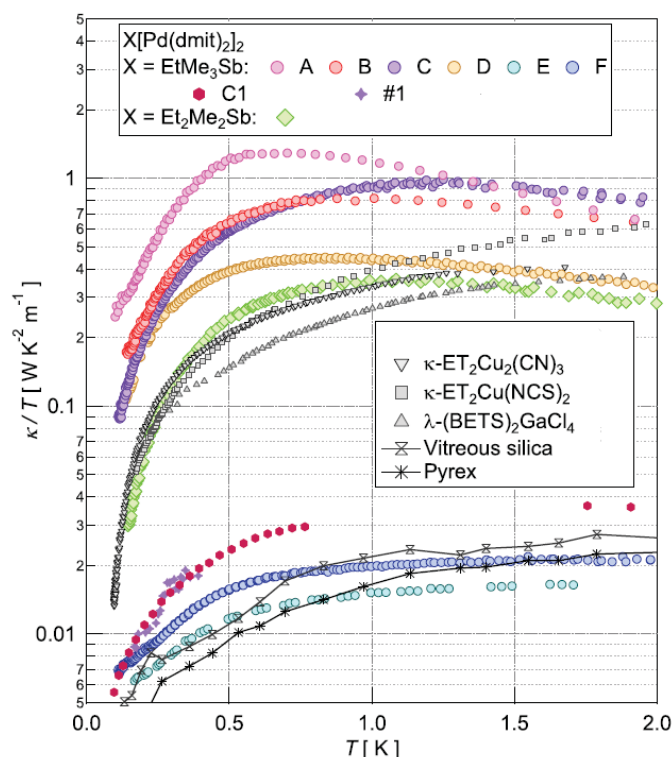


FIGURE 5.21 Comparaison des conductivités thermiques des échantillons de dmit-131 originaux de Yamashita *et al.*[124] (A et B), de quatre échantillons plus récents (C, D, E et F), de l'échantillon C1 de la présente étude et de l'échantillon #1 de l'étude du groupe de Fudan[157]. Seuls les échantillons C et D ont une conductivité thermique similaire aux échantillons A et B. Les échantillons E et F sont encore moins conducteurs que les C1 et #1. Figure tirée de la Réf. [143]

sont brusqués ou refroidis trop rapidement, trois échantillons déjà mesurés ont été mis sous un microscope électronique à balayage. Des images obtenues sur l'échantillon D1 sont présentées à la Fig. 5.22. À toutes les échelles, aucune fissure n'est discernable et la topographie des échantillons est marquée uniquement par les motifs naturels apparaissant lors de la croissance. Pour ce qui est de la possibilité d'avoir des domaines structuraux assez différents entre les échantillons, les collaborateurs responsables de la croissance des échantillons ont évalué certains des échantillons mesurés à Sherbrooke et à Kyoto à l'aide de la diffraction de rayons-x. Tous les échantillons démontraient une qualité cristalline élevée avec peu de variation. L'idée qu'il existe différentes classes d'échantillons « haut- κ » et « bas- κ » semble donc infondée.

En 2020, Yamashita et collègues ont publié un autre article[158] apportant une autre explication possible aux grandes différences : une dépendance sur la vitesse de refroidissement des échantillons. Dans cet ouvrage, ils montrent que trois nouveaux échantillons refroidis à -13, -1.5 et -0.4 K/h ont des conductivités de plus en plus élevées lorsque le refroidissement est ralenti. Ils ont toutefois été

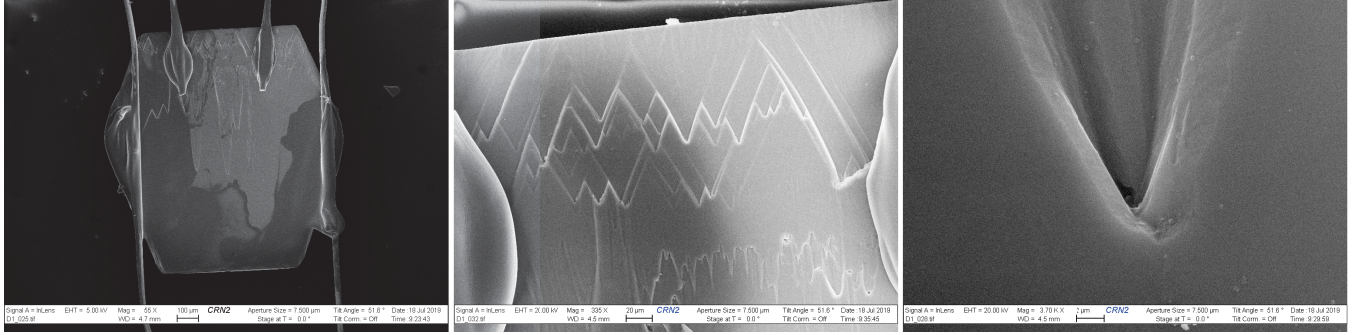


FIGURE 5.22 Images de l'échantillon D1 à différentes échelles prises grâce à un microscope électronique à balayage. Aucune microfissure n'est observée, ni quelconque autre forme de défaut évident.

forcés de concéder qu'il doit y avoir d'autres facteurs en jeu, puisque leurs anciens échantillons A, B, C et D, refroidis à -10 K/h, ont des conductivités deux ordres de grandeur plus élevées que l'échantillon numéro 3 refroidi à -13 K/h et presque un ordre de grandeur plus élevées que le numéro 1 refroidi à -0.4 K/h. Les sept échantillons mesurés ici ayant aussi été refroidis à -10 K/h tout au plus, cette nouvelle explication semble être sans fondement.

Un des arguments de Yamashita pour appuyer la validité des résultats sur leurs échantillons « haut- κ » est que des conductivités thermiques similaires sont observées dans d'autres matériaux organiques. La comparaison est toutefois injuste puisque les deux matériaux cités, le κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ [159] et le λ -(BETS) $_2\text{GaCl}_4$ [160], ne sont pas des isolants, mais bien des métaux (et même des supraconducteurs à basse température). La comparaison à des matériaux supraconducteurs est toutefois très instructive.

Dans un supraconducteur, l'apparition d'un gap réduit la contribution des électrons au transport thermique, mais augmente celle des phonons puisque ceux-ci ont de moins en moins d'électrons sur lesquels ils peuvent diffuser. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le gap s'affaiblit et le processus inverse se produit. Dans la Fig. 5.23, la conductivité thermique du dmit-131 est comparée à celle du κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ [159]. Dans le panneau (a), on voit le cas du κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ dans son état supraconducteur à champ nul. On remarque que, même lorsque les quasiparticules électroniques sont pratiquement absentes dans le supraconducteur, les phonons conduisent beaucoup moins bien que ce qu'indiquent les données du groupe de Kyoto dans le dmit-131. Ceci est surprenant, puisque la chaleur spécifique montre clairement que les excitations à basse énergie ne sont pas gappées dans celui-ci. La conductivité de l'échantillon C1, elle, est inférieure à celle du κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$, ce qui est cohérent avec un système phononique qui coexistent avec plus d'excitations à basse énergie.

Dans le panneau (b), on observe le comportement du κ - $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ dans son état normal sous un champ externe de $H = 8$ T. Maintenant, un terme κ_0/T fini est visible en raison des

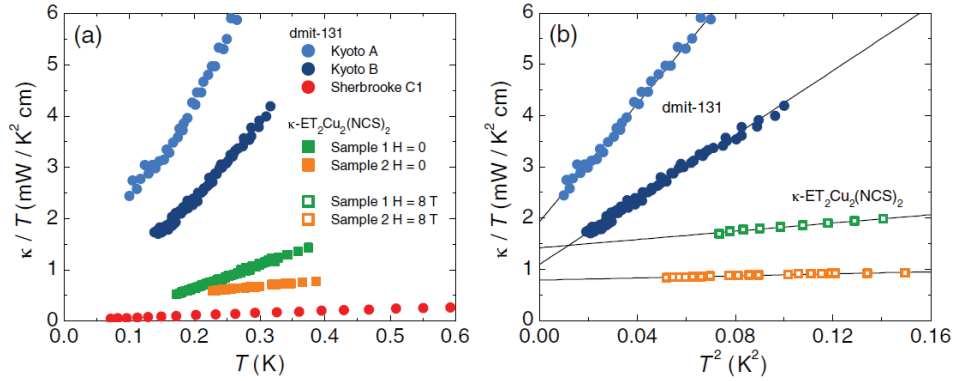


FIGURE 5.23 (a) κ/T en fonction de T dans le dmit-131 (Kyoto[124] et Sherbrooke) et dans le κ -ET₂Cu(NCS)₂[159]. À champ magnétique nul, le κ -ET₂Cu(NCS)₂ est supraconducteur. (b) κ/T en fonction de T^2 à $H = 8$ T, où le κ -ET₂Cu(NCS)₂ est maintenant dans son état normal. Les lignes sont des *fits* linéaires montrant les termes résiduels comparables. Peu importe dans quel état il se trouve, le κ -ET₂Cu(NCS)₂ a une composante phononique significativement inférieure à celle du dmit-131 telle que mesurée par le groupe de Kyoto. Figure parue dans la Réf. [144].

quasiparticules électroniques présentes et la pente due aux phonons diminue, tel qu'attendu. Le terme résiduel est comparable à celui rapporté dans les échantillons A, B, C et D « haut- κ » de Yamashita *et al.*, mais la pente phononique dans ces échantillons est de 10 à 50 fois plus grande que dans le supraconducteur.

Une question très fondamentale se pose : comment est-il possible qu'un matériau démontre simultanément les signatures d'une densité importante de fermions mobiles et d'un transport phononique balistique d'une grande amplitude ? Comment les spinons peuvent-ils coexister avec une autre espèce de porteurs sans montrer le moindre signe de diffusion sur ces porteurs ? La question est encore plus troublante lorsqu'on considère la nature de cette deuxième espèce. Tel que discuté dans la Section 5.4.2, les spinons, s'ils sont mobiles, ne peuvent contribuer au transport thermique que s'ils sont en mesure de se thermaliser aux phonons. Les données de Yamashita *et al.* suggèrent qu'il y a une composante due aux spinons visible jusqu'aux plus basses températures atteintes, ce qui implique un fort couplage spinon-phonon qui ne disparaît pas. Or, ceci est tout à fait incompatible avec le concept de phonons se déplaçant balistiquement sans diffuser sur quoi que ce soit.

L'étude originale du groupe de Kyoto doit donc être approchée avec précaution. En plus d'un sérieux problème de reproductibilité et de résultats différant grandement de ce qui est observé dans quelconque matériau du même genre, les résultats (ou du moins, leur interprétation) semblent physiquement irréalistes.

5.4.4 Herbertsmithite - Compatibilité potentielle avec un modèle de Dirac

Bien que l'observation d'un terme résiduel κ_0/T nul dans le herbertsmithite écarte la possibilité d'avoir des excitations de spin mobiles à énergie nulle, il demeure pertinent de se demander si les données sont compatibles avec quelconque forme de spinons mobiles. Les études théoriques[141, 142] et les mesures de RMN[136] les plus récentes favorisent le LSQ U(1) ayant des spinons de Dirac (relation de dispersion linéaire) non gappés comme état fondamental du herbertsmithite. À champ magnétique nul, la densité d'état de cônes de Dirac est nulle à $T \rightarrow 0$, ce qui est compatible avec $\kappa_0/T \simeq 0$. La densité de spinons peuplant ces cônes devrait toutefois aussi augmenter de façon rapide et monotone à température et à champ magnétique fini.

Pour vérifier si les données sont compatibles avec une composante κ_{spinon} dans la conductivité thermique, un modèle [140] décrivant un LSQ Dirac-U(1) est utilisé pour calculer cette contribution. Selon ce modèle, la chaleur spécifique associée à des spinons de Dirac a une dépendance quadratique en température donnée par

$$\frac{C}{T^2} = \frac{72\zeta(3)\pi k_B^3 A}{(2\pi\hbar v_F)^2} . \quad (5.2)$$

A est l'aire du plan 2D et la vitesse de Fermi $v_F = (a\chi J)(\sqrt{2}\hbar)$, où χ est le facteur de renormalisation de la largeur de bande des spinons, J est la force du couplage et a est l'espacement des cellules unités. Ce calcul à champ moyen est valide à $k_B T \ll \chi J$.

Dans le herbertsmithite, $\chi = 0.4$ [161], $J = 190$ K, $a = 6.83$ Å et $A = 2.4 \times 10^5$ m²/mol. La chaleur spécifique résultante est de $C/T^2 = 1.71 \times 10^{-2}$ J/mol K³. La conductivité thermique peut être obtenue avec la formule cinétique habituelle $\kappa = \frac{1}{3}Cvl$. En prenant un libre parcours moyen $l = 500$ Å, on obtient $\kappa_{spinon}/T = 0.12T$ mW/K³cm. La Fig. 5.24(a), montre que cette valeur représente une petite fraction du signal mesuré. Une telle contribution ne serait pas incompatible avec les données et avec un scénario de transport thermique dominé par les phonons.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, le même modèle prédit une chaleur spécifique linéaire en température et en champ à $k_B T \ll \mu_B H$:

$$\frac{C}{T} = \frac{8\pi^3 k_B^2 A \mu_B H}{3(2\pi\hbar v_F)^2} . \quad (5.3)$$

Ceci donne $C/T = 3.58H \times 10^{-3}$ J/mol K² qui mène à une conductivité thermique $\kappa_{spinon}/T = 0.025H$ mW/K²T²cm, toujours avec $l = 500$ Å. À $H = 10$ T, où l'effet du champ est maximal, $\kappa_{spinon}/T = 0.25$ mW/K²cm soit presque deux fois la valeur de $\Delta\kappa(10T)/T$ observée à $T = 0.8$ K (voir

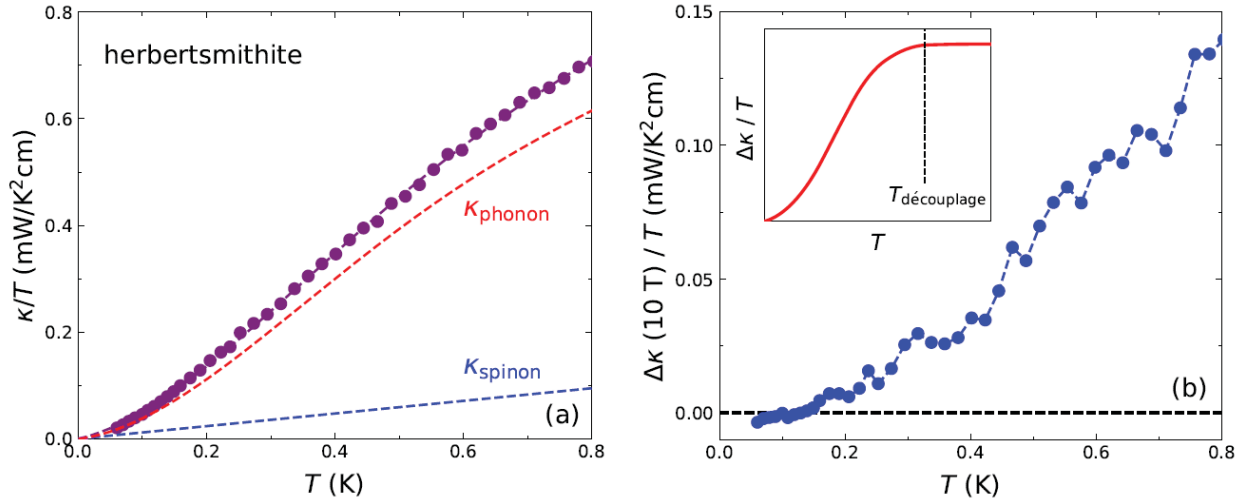


FIGURE 5.24 (a) Décomposition possible de la conductivité thermique du herbertsmithite en contribution venant des spinons (bleu) et des phonons (rouge). κ_{spinon} est calculé à partir d'un modèle théorique (voir texte) et κ_{phonon} est défini comme la différence entre le signal mesuré et κ_{spinon} . (b) $\Delta\kappa(10T)/T = (\kappa(10T) - \kappa(0T))/T$ en fonction de la température. En encart, schéma montrant $\Delta\kappa(H)/T$ en fonction de la température dans un scénario où les spinons ne sont plus couplés aux phonons sous $T_{d\acute{e}couplage}$.

Fig. 5.24(b)). Toutefois, $\Delta\kappa(10T)/T$ chute et atteint zéro à température nulle, ce qui ne correspond aucunement à la large contribution constante en température prédite par le modèle.

Tous les calculs ont été effectués en prenant un libre parcours moyen de $l = 500 \text{ \AA}$, mais ceci est une estimation puisque les mesures ne donnent pas accès à cette quantité. Une limite supérieure à la valeur de l peut être déterminée en considérant que la pente de la courbe de κ_{spinon} ne peut pas être si haute que celle-ci dépasse le plus bas point mesuré (sur la Fig. 5.24(a), $\kappa/T = 0.02 \text{ mW/K}^2\text{cm}$ à $T = 0.06 \text{ K}$). Ainsi, $l_{max} = 1400 \text{ \AA}$, qui en soi est tout de même une grande surestimation puisque la conductivité thermique est dominée par les phonons et l'entière amplitude à $T = 0.06 \text{ K}$ ne peut pas possiblement être due aux spinons. Pour ce qui est de la limite inférieure de la valeur de l , celle-ci est se situe à $l_{min} = 300 \text{ \AA}$, valeur qui permet de reproduire la pleine amplitude du $\Delta\kappa(10T)/T$ observée à $T = 0.8 \text{ K}$. Selon les données, les valeurs de l admissibles se situent donc environ entre 300 et 1000 \AA , voulant dire que les calculs effectués avec $l = 500 \text{ \AA}$ devraient être valides modulo un facteur de 2 ou moins.

Compte tenu de la discussion de la Section 5.4.2, il est important de souligner que la disparition $\Delta\kappa/T$ à tous les champs pourrait simplement être due au découplage spinon-phonon. Comme le montre l'encart de la Fig. 5.24(b), il se peut que $T_{d\acute{e}couplage}$ dans le herbertsmithite soit supérieur à 0.8 K et que les $\Delta\kappa/T$ chutant observés représentent la fin du processus de déconnexion du canal de conduction des spinons. Dans cette optique, la dépendance en champ visible au delà de $T = 0.2 \text{ K}$ à

la Fig. 5.12 pourrait être due à des spinons contribuant au transport et l'absence de dépendance sous $T = 0.2$ K seraient simplement due au fait que les spinons sont entièrement découplés à très basse température.

Bien que les données pourraient possiblement être compatibles avec des spinons mobiles excités par le champ, il faut noter que la chute de la conductivité au-delà de $H = 10$ T est incompatible avec une dispersion linéaire de Dirac. De plus, comme mentionné plus tôt, une température de découplage supérieure à 1 K indique que le couplage spinon-phonon est faible, ce qui est contradictoire vu le comportement des phonons qui suggère qu'ils subissent une diffusion significative.

5.5 Conclusion du projet

Dans ce chapitre, deux des principaux candidats ayant potentiellement un état de liquide de spin quantique ont été présentés. Tant pour le dmit-131 que pour le herbertsmithite, aucune signature claire de la présence des spinons fermioniques mobiles tant convoités est observée. Si ces excitations sont présentes et qu'elles conduisent la chaleur, les données placent une limite très basse sur leur contribution au transport thermique et sur leur mobilité.

Dans le cas du dmit-131, ce résultat négatif vient indiquer que le résultat positif antérieur ayant attiré tant d'attention souffre d'un grand problème de reproductibilité et doit être réévalué.

Pour ce qui est du herbertsmithite, il a été démontré que les résultats ne sont pas entièrement incompatibles avec la présence de spinons mobiles dans un modèle de Dirac. La chute de la conductivité thermique qui débute à 10 T va cependant à l'encontre de ce modèle. La dépendance en champ magnétique non monotone de la conductivité thermique du herbertsmithite reste mystérieuse, mais une phase induite par le champ qui gèle les spins ou un effet des défauts de spin interplans sont des bonnes pistes de réflexion.

Le portrait global qui se dresse est que la conductivité thermique dans les liquides de spin quantiques semble être dominée par des phonons qui sont plutôt fortement diffusés par les excitations magnétiques dans ces systèmes. La question du couplage (et du découplage) entre les phonons et les spinons doit être mieux étudiée pour pouvoir jeter un regard éclairé sur les mesures de transport thermique à très basse température. Si la théorie ne parvient pas à déterminer dans quelle mesure les spinons devraient être visibles en conductivité thermique, des mesures à plus haute température pourraient simplement tenter de voir si une contribution venant des spinons ou la signature d'un découplage peuvent être observées dans ce régime.

Les résultats obtenus sur le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ sont publiés dans la Réf. [144].

Loi de Wiedemann-Franz dans le métal étrange FeCrAs

Les matériaux magnétiques dans lesquels il existe un mécanisme évident pour frustrer le magnétisme, comme ceux abordés dans le chapitre précédent, sont des systèmes de choix lorsqu'on cherche à identifier un potentiel état de liquide de spin. Des matériaux qui ne répondent pas à ce critère et qui s'écartent du genre de système habituellement étudié dans ce domaine peuvent tout de même parfois attirer l'attention en laissant présager que leurs spins ont un comportement intrigant.

C'est le cas du FeCrAs, un métal étrange qui possède à la fois des signatures d'un liquide de Fermi et un comportement non métallique. Bien qu'un ordre antiferromagnétique réussisse à s'installer de ce matériau, l'existence d'un état de liquide de spin à basse température serait une explication tentante pour parvenir à réconcilier les comportements a priori incompatibles. L'étude décrite dans ce chapitre a cherché à déterminer si le transport thermique dans le FeCrAs ressemble simplement à celui d'un métal, ou si des signatures d'excitations exotiques, comme celles d'un liquide de spin, sont observables.

6.1 Revue de la littérature

Outre la confirmation expérimentale que leur magnétisme était frustré et qu'aucun ordre magnétique n'apparaissait même aux plus basses températures atteignables, un des principaux points qui a donné espoir que les candidats de liquide de spin quantique présentés dans le chapitre précédent pouvaient bel et bien donner lieu à l'état exotique en question a été l'observation d'un terme résiduel fermionique en chaleur spécifique $\gamma \equiv C(T \rightarrow 0)/T$ non nul. Une telle observation a été faite dans les sels organiques dmit-131[128] et BEDT[127], ainsi que, plus récemment, dans des isolants de Kondo tels le SmB_6 [162] et le YbB_{12} [163].

La raison pour le grand engouement créé par un terme γ fini dans ces matériaux est claire. Étant des isolants électriques, les fermions ayant une densité d'états finie à température nulle ne peuvent pas être des électrons. La présence d'excitations de spin, tels les spinons, est une façon naturelle d'expliquer cette observation dans ces systèmes.

La chaleur spécifique ne permettant pas de se prononcer sur la mobilité des excitations observées, des mesures de conductivité thermique sont habituellement utilisées pour clarifier ce point. Puisque les spinons d'un état de liquide de spin devraient être mobiles, un terme κ_0/T fini est attendu si ce scénario est réalisé. Ceci a été observé dans le dmit-131[124], dans le SmB_6 [162] et dans le YbB_{12} [163]. Cependant, tel qu'expliqué dans le chapitre précédent, les résultats obtenus dans le dmit-131 n'ont pas pu être reproduits et ont été remis en question[144, 157], tout comme ceux obtenus dans le SmB_6 [152].

6.1.1 Le FeCrAs

Le FeCrAs est un pnicture de fer stœchiométrique non supraconducteur ayant une structure hexagonale (Fig. 6.1). Du côté magnétique, il devient antiferromagnétique sous une température de Néel $T_N \simeq 120$ K. Pourquoi alors discuter de ce matériau dans le contexte des liquides de spin si un ordre magnétique peut s'y installer? La raison est un comportement étrange qui semble en faire à la fois un bon métal et un mauvais métal.

La chaleur spécifique du FeCrAs, tracée à la Fig. 6.2, montre un coefficient de Sommerfeld $\gamma \simeq 30$ mJ/mol K²[164]. Ce terme fermionique relativement grand est typique d'un liquide de Fermi. Or, la résistivité électrique de ce matériau est non métallique, augmentant au fur et à mesure que la température décroît, et ce, dès 900 K[164]. Les résistivités dans le plan hexagonal et hors-plan sont montrées à la Fig. 6.3. Il est important de préciser que la résistivité ne diverge pas à $T \rightarrow 0$ et que « non métallique » n'est pas utilisé comme synonyme de « isolant ».

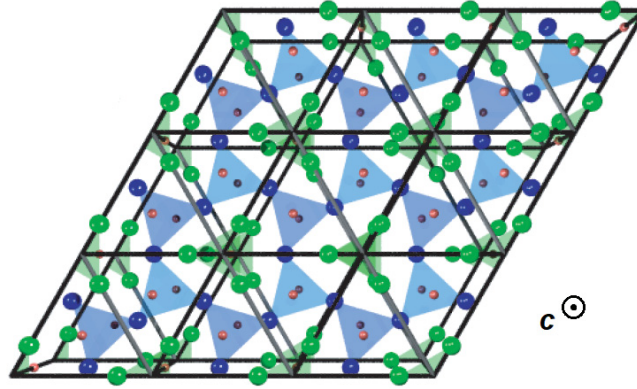


FIGURE 6.1 Structure cristalline hexagonale du FeCrAs, vue du haut des plans hexagonaux. Le fer est coloré en vert, le chrome en bleu et l'arsenic en rouge. Figure tirée de la Réf. [164].

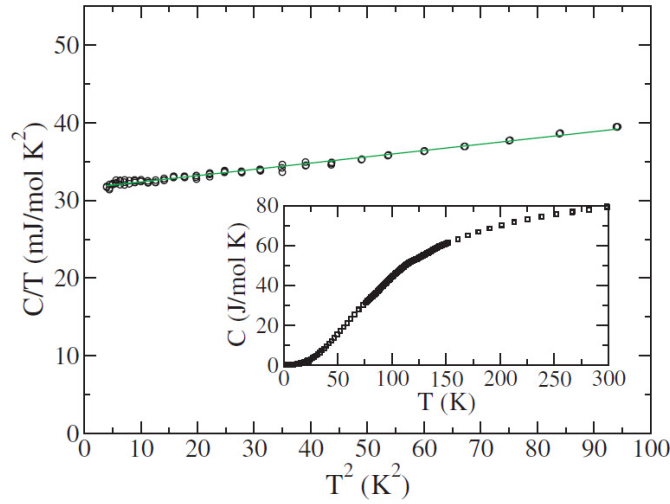


FIGURE 6.2 Chaleur spécifique C/T du FeCrAs en fonction de la température, montrant un large terme résiduel fermionique $\gamma \simeq 30 \text{ mJ/mol K}^2$. Figure tirée de la Réf. [164].

La question est donc la suivante : comment peut-on réconcilier une chaleur spécifique suggérant un liquide de Fermi ayant une importante densité d'états à température nulle avec une résistivité électrique qui est non métallique jusqu'aux plus basses températures atteignables ?

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont démontré que des fluctuations magnétiques persistent jusqu'à 80 meV ($\sim 927 \text{ K}$) dans le FeCrAs[165], soit bien au-delà de T_N sur une échelle énergétique. Ceci suggère que le magnétisme pourrait être à l'origine du comportement non métallique de la résistivité qui est présent jusqu'à très haute température. De plus, des mesures de conductivité optique ont permis de conclure que l'augmentation de la résistivité avec la température décroissante est principalement due à une augmentation du taux de diffusion, et non à une perte

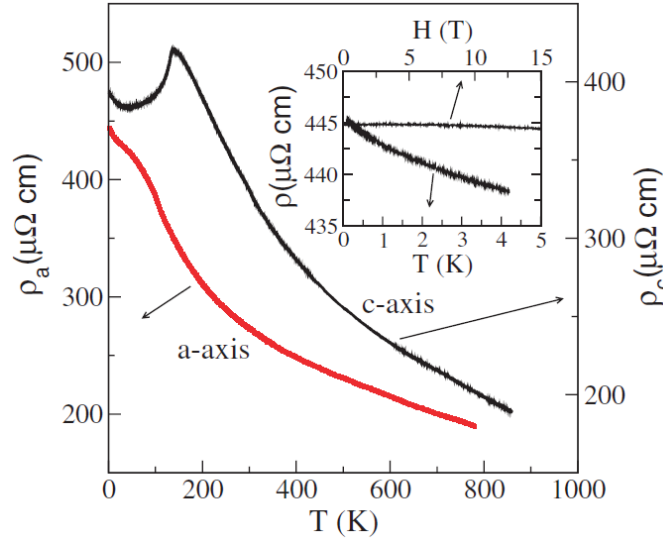


FIGURE 6.3 Résistivité électrique du FeCrAs selon l'axe a (en rouge, axe vertical gauche) et selon l'axe c (en noir, axe vertical droit). (Encart) La résistivité selon l'axe a montre qu'il n'y a pas de divergence à basse température (axe horizontal du bas) et que la magnétorésistance est très faible (axe horizontal du haut, mesure à 170 mK). Figure tirée de la Réf. [164].

de porteurs[166]. Cette dernière étude suggère qu'un couplage de Hund pourrait expliquer le comportement non métallique. En effet, dans un métal de Hund, les corrélations intra-atomiques induites par le couplage de Hund, qui déterminent la répartition des électrons dans les différentes orbitales, entravent le transport et peuvent donner lieu à une résistivité électrique suivant la même loi de puissance à basse température ($\sim T^{0.6}$) que ce qui est observé expérimentalement[167]. Les métaux de Hund diffèrent des systèmes fortement corrélés dans lesquels la physique de Mott domine, puisque cette dernière mène habituellement à des comportements carrément isolants.

Les comportements étranges observés expérimentalement ainsi que la combinaison de fortes fluctuations magnétiques et de corrélations magnétiques font du FeCrAs un système dans lequel un état de liquide de spin « caché » serait envisageable[168]. Le magnétisme serait non seulement la cause du comportement non métallique de la résistivité en fonction de la température, mais il pourrait aussi engendrer un coefficient de Sommerfeld non nul à $T \rightarrow 0$ si des excitations de spin fermioniques (des spinons) sont présentes dans cette limite.

Telle est donc la justification pour considérer le FeCrAs comme un potentiel liquide de spin et pour tenter d'observer des spinons mobiles dans ce système à travers la conductivité thermique. Puisqu'il s'agit d'un métal, le terme résiduel fermionique κ_0/T obtenu devrait être fini simplement en raison de la présence d'électrons mobiles et, dans ce matériau-ci, cette observation par elle-même ne permettrait pas de postuler la présence de spinons. Il sera nécessaire d'utiliser la loi de Wiedemann-Franz pour comparer le transport thermique et le transport électrique. Si la conductivité thermique

mesurée excède la valeur prédite en utilisant les mesures électriques et la loi de Wiedemann-Franz, cela signifierait qu'une deuxième espèce fermionique, autre que les porteurs de charge, contribue au transport thermique.

6.2 Résultats

Deux échantillons monocristallins ont été mesurés pour cette étude. Ils ont été synthétisés en faisant fondre des quantités stœchiométriques des éléments constitutants, comme décrit dans la Réf. [169]. L'orientation des cristaux a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre de Laue. Les échantillons ont été taillés et polis avant de poser des contacts permettant de mesurer la conductivité thermique dans le plan hexagonal sur un échantillon et la conductivité thermique hors-plan dans l'autre. L'échantillon axe c a été contacté avec des soudures Sn/Pb et l'échantillon axe a avec de la laque d'argent. Les dimensions sont de $4.7 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ et de $0.6 \times 1.4 \times 0.1 \text{ mm}^3$ (longueur \times largeur \times épaisseur) pour les échantillons axe c et axe a respectivement.

Les mêmes contacts ont été utilisés pour les mesures électriques et thermiques, ce qui annule l'incertitude liée aux dimensions de l'échantillon lorsque les quantités sont comparées pour vérifier la loi de Wiedemann-Franz. Pour les deux échantillons, lorsqu'un champ magnétique a été appliqué, celui-ci était dans le plan hexagonal, perpendiculairement à l'axe c et au courant thermique appliqué.

6.2.1 Loi de Wiedemann-Franz

Les données de conductivité thermique pour les deux orientations sont montrées à la Fig. 6.4. Chaque courbe est accompagnée d'un *fit* linéaire $\kappa/T = a + bT$ sur les points sous 400 mK, où le paramètre a donne le terme résiduel fermionique κ_0/T . À champ magnétique nul, $\kappa_0/T = 50 \pm 20$ et $30 \pm 20 \text{ } \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ selon l'axe c et l'axe a respectivement.

La Fig. 6.5 montre le résultat des mesures de résistivité électrique sur les deux échantillons. Le champ était nul pour l'axe a , mais un faible champ de 0.5 T était nécessaire sur l'échantillon axe c pour éliminer la supraconductivité de ses contacts soudés. Les courbes sont en très bon accord qualitatif avec les données dans la littérature[164]. En particulier, le régime des très basses températures suit les mêmes lois puissance qui avaient été rapportées, soit $\rho \propto T^{0.7}$ selon l'axe c et $\rho \propto T^{0.6}$ selon l'axe a . Des *fits* ayant ces dépendances en températures permettent d'extrapoler la résistivité à $T \rightarrow 0$. Les valeurs obtenues sont de $\rho_0 = 540 \pm 1$ et 569 ± 1 pour l'axe c et l'axe a , respectivement.

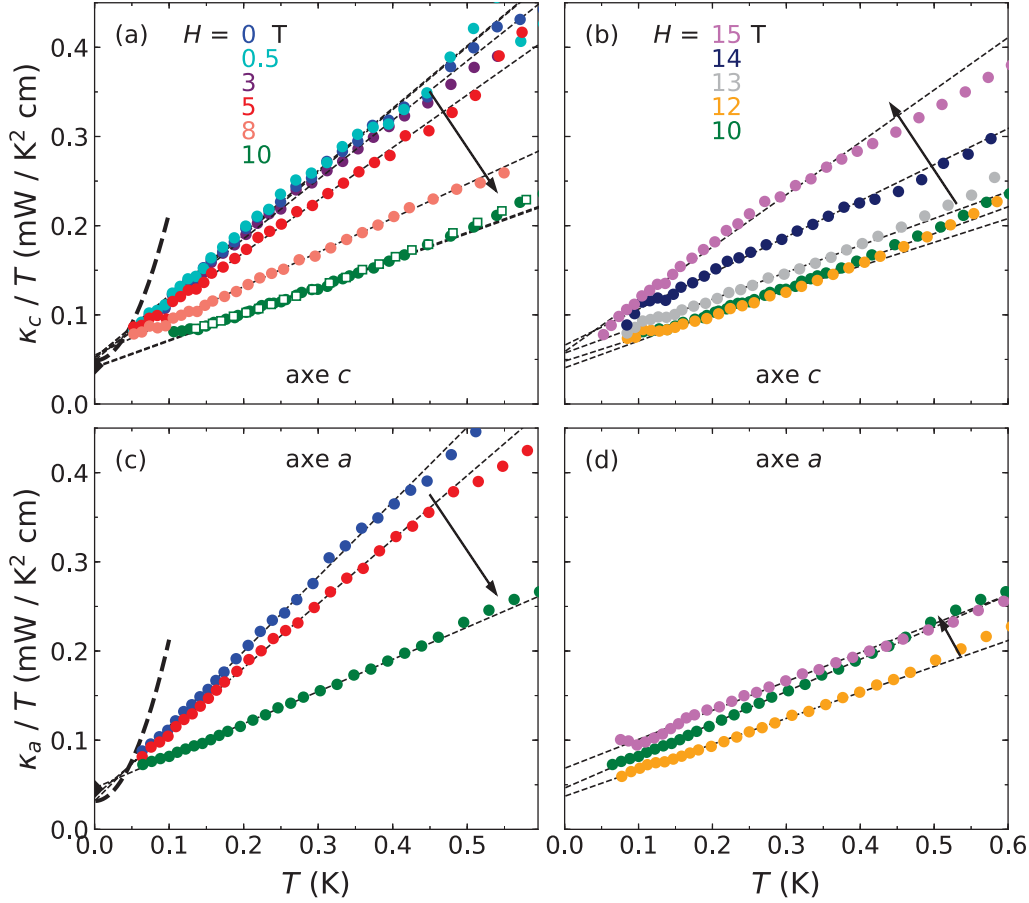


FIGURE 6.4 Conductivité thermique du FeCrAs, tracée comme κ/T en fonction de la température, mesurée selon l'axe c (panneaux (a) et (b)) et selon l'axe a (panneaux (c) et (d)) à différentes amplitudes de champ magnétique externe. Les lignes pointillées fines sont des *fits* linéaires aux données $\kappa/T = a + bT$ (où $a \equiv \kappa_0/T$) sous 0.4 K. Les lignes pointillées grasses des panneaux (a) et (c) sont les contributions phononiques calculées dans la limite balistique (voir la section Discussion) auxquelles sont additionnés les termes résiduels à champ nul respectifs. Les losanges noirs des panneaux (a) et (c) à température nulle donnent les termes résiduels κ_0/T calculés à partir des résistivités à $T \rightarrow 0$, ρ_0 , extraites à la Fig. 6.5. Les carrés ouverts verts du panneau (a) représentent une mesure effectuée lorsque le champ magnétique de 10 T a été appliqué à 40 K, au-delà de la température d'environ 10 K où les spins gèlent dans ce matériau[170].

En utilisant ces ρ_0 , la loi de Wiedemann-Franz prédit des conductivités résiduelles de $\kappa_0/T = L_0/\rho_0 = 45 \pm 1$ et 43 ± 1 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ pour l'axe c et l'axe a , respectivement. La loi de Wiedemann-Franz étant vérifiée, il est possible de conclure qu'il n'y a aucune contribution fermionique à la conductivité thermique autre que celle des électrons et qu'il n'y a pas de spinons mobiles dans le FeCrAs.

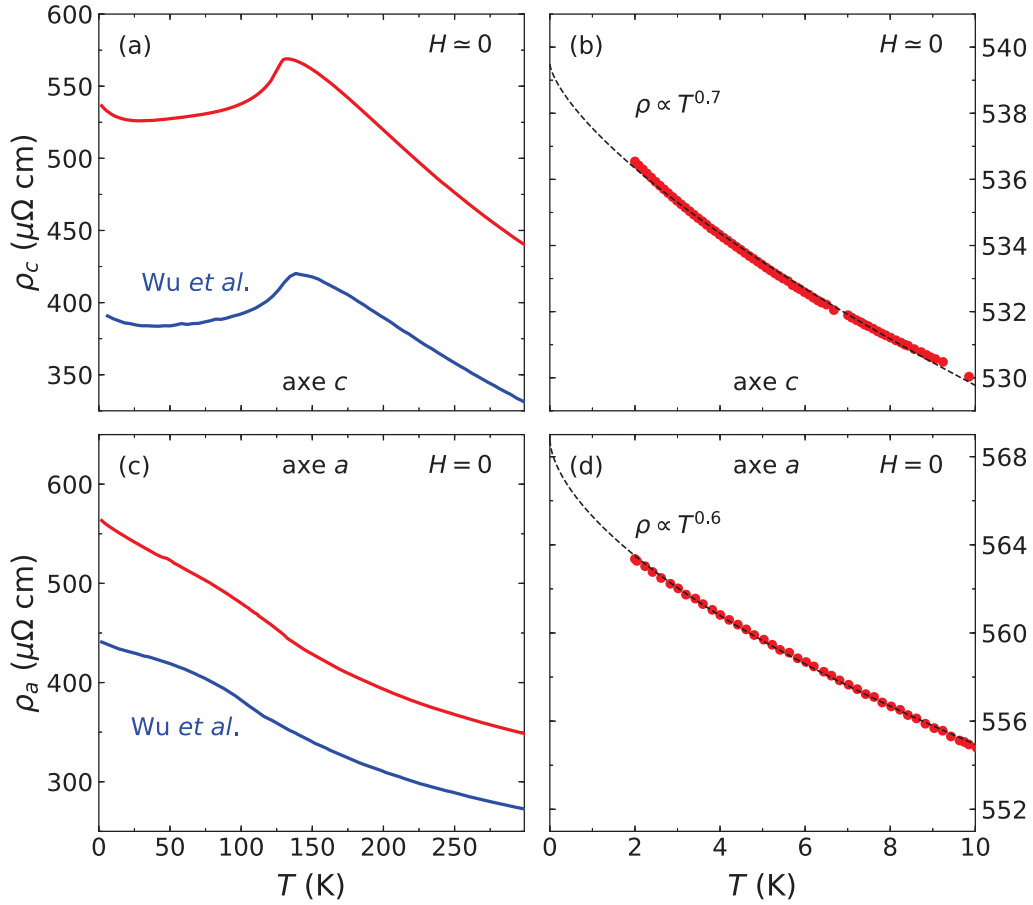


FIGURE 6.5 Résistivité électrique du FeCrAs en fonction de la température selon l'axe c (panneaux (a) et (b)) et selon l'axe a (panneaux (c) et (d)). Un faible champ magnétique de 0.5 T a dû être appliqué à l'échantillon axe c pour éliminer la supraconductivité de ses contacts soudés. Les données sont qualitativement très semblables à celles de la Réf. [164] et une différence de la qualité des cristaux ou l'incertitude sur les dimensions des échantillons pourraient expliquer les amplitudes différentes. Comme le montrent les *fits* des panneaux (b) et (d), les données à basse température suivent des lois de puissance identiques à celles rapportées dans la Réf. [164]. Ces *fits* permettent d'extraire la résistivité à $T \rightarrow 0$, ρ_0 .

6.2.2 Dépendance en champ magnétique

Comme le montre la Fig. 6.4, la conductivité thermique du FeCrAs montre une dépendance en champ très particulière. Bien que le terme résiduel ne varie pas de façon appréciable en fonction du champ, la pente des courbes diminue de façon significative lorsque le champ est initialement augmenté. Cette tendance persiste jusqu'à 10 - 12 T et, par la suite, continuer d'augmenter le champ appliqué engendre une remontée de la pente. La dépendance non monotone en champ de la conductivité thermique est mieux visualisée à la Fig. 6.6, où celle-ci est tracée directement en

fonction du champ le long de différents isothermes.

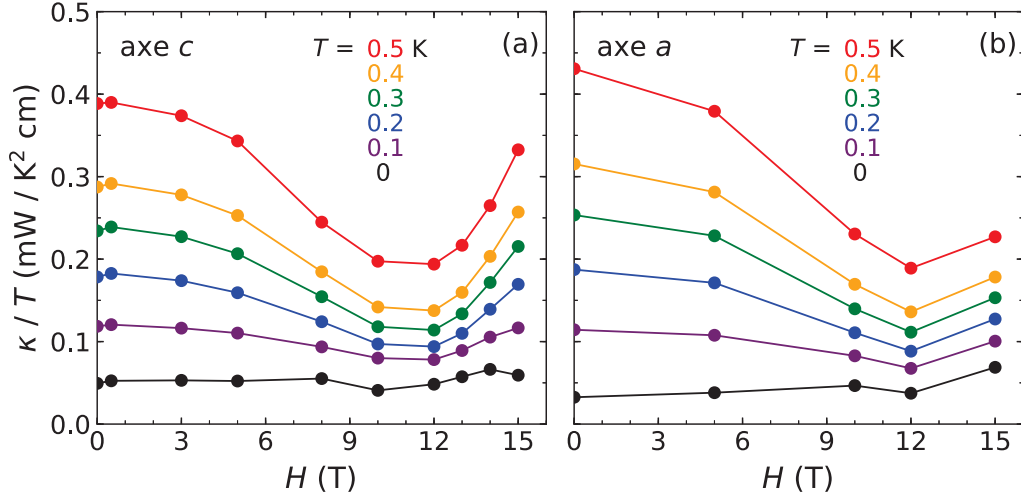


FIGURE 6.6 Dépendance en champ de la conductivité thermique du FeCrAs à différentes températures pour l'axe c (a) et l'axe a (b). Les points à température finie sont issus des courbes de la Fig. 6.4 et les points à température nulle sont les termes résiduels κ_0/T extraits des *fits* linéaires sur ces courbes.

Pour mieux comprendre l'effet du champ, les paramètres des *fits* linéaires de la Fig. 6.4, soit le terme résiduel fermionique κ_0/T et la pente phononique b , sont tracés en fonction du champ magnétique à la Fig. 6.7. On observe que κ_0/T varie effectivement très peu en fonction du champ, étant pratiquement constant, à l'intérieur des barres d'erreurs (panneaux du haut de la Fig. 6.7). La dépendance en champ vient entièrement de la contribution phononique, dont la pente chute d'un facteur de plus de deux entre sa valeur à champ nul et à son minimum à ~ 12 T (panneaux du bas de la Fig. 6.7).

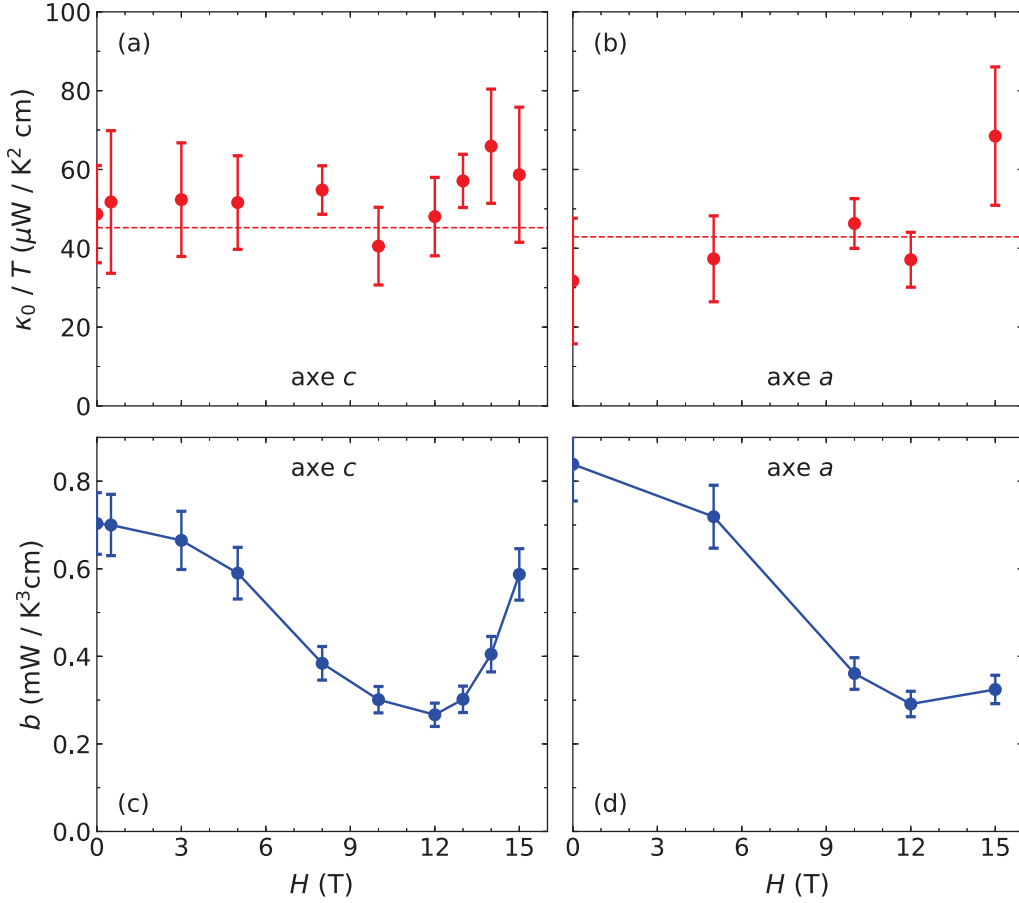


FIGURE 6.7 Dépendance en champ des paramètres des *fits* linéaires $\kappa/T = \kappa_0/T + bT$ de la Fig. 6.4 pour l'axe *c* (panneaux (a) et (c)) et pour l'axe *a* (panneaux (b) et (d)). Les lignes pointillées des panneaux (a) et (b) donnent la conductivité L_0/ρ_0 prédite par la loi de Wiedemann-Franz (calculée avec les valeurs à champ nul). Les termes résiduels κ_0/T sont en accord avec la loi de Wiedemann-Franz à champ nul et ils ont une très faible dépendance en champ. La pente b du terme phononique atteint un minimum prononcé à ~ 12 T, tant pour l'axe *c* que pour l'axe *a*.

6.3 Discussion

6.3.1 Conductivité thermique phononique : une transition magnétique ?

Tout comme dans les matériaux du chapitre précédent dont la conductivité thermique était principalement due aux phonons, il est intéressant de mieux caractériser la contribution phononique dans le FeCrAs en la comparant au cas du transport phononique balistique. Dans cette limite, la conductivité est limitée par le libre parcours moyen maximal $l_{ph} = 2\sqrt{wt/\pi}$ permis par la

section transverse des échantillons. Dans le cas des échantillons axe c et axe a , $l_{ph} = 440$ et $480 \mu\text{m}$, respectivement. La chaleur spécifique phononique du FeCrAs, extraite des données de la Réf. [164], est de $C_{ph} = 3.44 \text{ J/m}^3\text{K}^4 T^3$, ce qui équivaut à une vitesse du son moyenne $v_{ph} = 3300 \text{ m/s}$ (selon l'Éq. 1.11).

Les contributions phononiques $\kappa_{ph} = \frac{1}{3}C_{ph}v_{ph}l_{ph}$ calculées ainsi sont représentées par les lignes pointillées grasses des panneaux (a) et (c) de la Fig. 6.4 (les termes résiduels à champ nul respectifs sont additionnés aux courbes pour faciliter la comparaison avec les données). Les données sont bien en dessous de l'évolution en température attendue dans la limite balistique et la dépendance en température de κ/T est linéaire, indiquant que les phonons sont fortement diffusés, même à champ nul. Le FeCrAs n'étant pas un isolant, de la diffusion électron-phonon est naturellement attendue. Cependant, la dépendance en champ suggère la diffusion est d'origine magnétique, du moins en partie. Bien qu'une dépendance en champ de la diffusion électron-phonon pourrait être engendrée par la modification des propriétés électroniques par le champ magnétique externe, un tel effet serait monotone. Le comportement non monotone observé suggère donc la présence d'une autre source de diffusion ou d'une transition magnétique.

Si des fluctuations de spin étaient responsables de la diffusion observée, une attente naïve serait que l'application d'un champ magnétique devrait gapper ces fluctuations (dû à l'effet Zeeman associé) et ainsi réduire le taux de diffusion et augmenter la conductivité thermique. Ce scénario se réalise, par exemple, dans le SmB_6 [152]. L'effet du champ magnétique va dans le sens inverse dans le FeCrAs, du moins jusqu'à $\sim 12 \text{ T}$, où la conductivité thermique phononique atteint son minimum. Un comportement très similaire est observé dans le $\alpha\text{-RuCl}_3$ [148], comme le montre la Fig. 6.8. La conductivité thermique de ce matériau diminue en fonction du champ jusqu'à 7.5 T , qui est le champ critique auquel l'ordre en zigzag disparaît, et remonte à plus haut champ. Cette comparaison suggère que le minimum observé dans le FeCrAs pourrait être la signature d'une transition magnétique à $\sim 12 \text{ T}$.

La conductivité thermique n'ayant pas détecté de contribution anormale au transport, l'origine du large γ observé en chaleur spécifique demeure inconnue. Puisque les excitations en cause ne sont pas mobiles, des mesures de chaleur spécifique en fonction du champ seraient un bon outil pour étudier l'évolution des excitations avec le champ et pour tenter de détecter une transition magnétique.

La nature de la potentielle transition est difficile à prédire avec l'information présentement disponible. Une transition *spin-flop* est improbable vu la température de Néel $T_N \sim 120 \text{ K}$ et le faible « champ critique » de $\sim 12 \text{ T}$. Des mesures récentes de diffraction des neutrons [171] ont observé un réalignement des spins ordonnés à plus basse température, qui pourrait être un phénomène relié. Entre 90 K et 50 K , les spins passent d'un alignement plus ou moins selon l'axe c vers un alignement

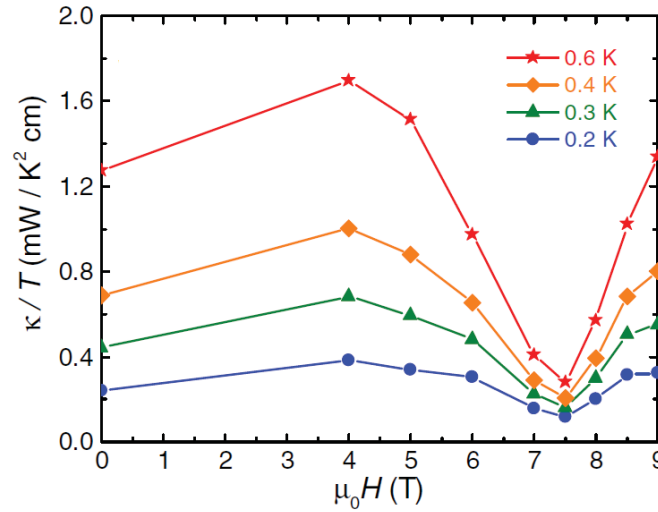


FIGURE 6.8 La conductivité thermique du α -RuCl₃ a un minimum prononcé à 7.5 T, champ critique auquel l'ordre magnétique en zigzag disparaît. Figure tirée de la Réf. [148]

dans le plan $a - b$. Tenter ces mesures en champ pour voir comment ce réalignement est affecté serait très pertinent.

6.3.2 Un verre de spin ?

Comme plusieurs matériaux magnétiques complexes, le comportement du FeCrAs à basse température est sensible au désordre dans le matériau. L'aimantation des échantillons plus désordonnés peut commencer à se comporter différemment dès 40 K selon qu'ils sont refroidis sous champ ou si le champ est seulement appliqué une fois rendu à basse température. Dans des échantillons plus propres, comme ceux mesurés dans la présente étude, de telles différences dans l'aimantation, dues au gel de spins, sont observables sous 10 K [170].

Pour les mesures présentées précédemment, les échantillons avaient été refroidis à champ nul et le champ appliqué avait toujours été changé sous 1 K. Pour vérifier si un comportement de type verre de spin est responsable de la dépendance en champ observée, la mesure à 10 T sur l'échantillon axe c a été effectuée une deuxième fois en appliquant le champ à 40 K et en refroidissant le système par la suite. La courbe résultante, tracée à la Fig. 6.4(a), est parfaitement identique à celle obtenue après avoir appliqué le champ à basse température. Le gel de spins n'est donc pas la cause de la dépendance en champ.

Un parallèle intéressant peut être fait avec le verre de spin isolant Eu_{0.44}Sr_{0.56}S. Dans ce matériau, la conductivité thermique ne montre aucune signature à la température de gel des spins T_g et ne

semble avoir aucun effet de mémoire pour ce qui est de la manière dont un champ magnétique est appliqué[172]. Cependant, un champ magnétique de quelques teslas a tout de même l'effet d'augmenter la conductivité thermique d'environ 50%. L'interprétation des auteurs était que les phonons sont principalement diffusés par des excitations magnétiques de basse énergie et que le champ gappe celles-ci. La chaleur spécifique du $\text{Eu}_{0.44}\text{Sr}_{0.56}\text{S}$ supporte aussi cette conclusion. Un γ fini à champ nul (malgré une contribution fermionique κ_0/T nulle) se voit diminuer lorsqu'un champ magnétique est appliqué[173], puisque celui-ci vient réduire la densité d'excitations. Il est vraisemblable qu'un scénario similaire se déroule dans le FeCrAs au-delà de ~ 12 T, d'où l'importance de mesurer sa chaleur spécifique sous champ magnétique.

6.4 Conclusion du projet

La conductivité thermique fermionique κ_0/T du FeCrAs obéit à la loi de Wiedemann-Franz, ce qui indique qu'elle est entièrement due aux électrons et qu'aucune contribution venant d'excitations de spin n'est détectable. Le terme linéaire γ en chaleur spécifique ne provient donc pas de spinons mobiles, mais doit plutôt provenir d'excitations magnétiques fermioniques localisées ou d'une physique de Hund plus exotique.

La contribution phononique à la conductivité thermique, elle, montre un minimum prononcé à environ 12 T, ce qui indique que des excitations magnétiques sont les principales sources de diffusion pour les phonons. Le champ magnétique pourrait agir sur le caractère de verre de spin du FeCrAs ou il pourrait carrément induire une transition dans l'ordre antiferromagnétique présent, par exemple, en forçant un réalignement des spins.

Pour explorer la possibilité d'une transition magnétique, les mesures de chaleur spécifique devraient être étendues à champ magnétique fini afin de vérifier si une transition est visible à 12 T. La diffraction de neutron devrait être utilisée sous champ pour voir si la transition qu'elle observe à plus haute température à champ nul se déplace vers $T \rightarrow 0$ à 12 T. L'évolution de la susceptibilité magnétique en champ devrait aussi être étudiée puisqu'elle pourrait clarifier la nature de l'effet observé.

Conclusion

Cette thèse s'est voulue, en plus d'un document résumant les travaux accomplis lors d'un doctorat et permettant de clôturer celui-ci, un aperçu de la physique qu'il est possible de sonder à l'aide de mesures de conductivité thermique. Le domaine des matériaux quantiques est vaste et la phénoménologie qu'il renferme est riche et variée. Cependant, les mesures de transport thermique ont leur mot pertinent à dire dans la majorité des cas et elles ne laissent pas de doute quant à leur utilité.

Dans un premier projet, la conductivité thermique du cuprate LSCO a été mesurée dans un régime de dopage où l'onde de densité de spin peut être induite à l'aide d'un champ magnétique modeste. Ceci a permis d'observer une détérioration de la conductivité thermique lorsque le champ fait apparaître l'ODS, permettant de faire le lien entre les comportements déjà observés à plus faible dopage, où l'ODS existe à champ nul, et à plus fort dopage, où un champ intense est requis pour induire l'ODS. Cette détérioration du transport thermique étant liée aux fameuses remontées de la résistivité électrique déjà observées, ces travaux ont permis de conclure que l'ODS, et non la phase pseudogap, est l'ingrédient clé nécessaire pour voir apparaître les remontées. Dans le LSCO, la coïncidence de l'apparition des remontées lors de mesures dans la phase normale à fort champ magnétique avec l'entrée dans la phase pseudogap se trouve à être due au fait que le champ permet à l'ODS de s'étendre jusqu'au dopage critique p^* du pseudogap.

Un deuxième projet s'est penché sur le Sr_2RuO_4 , un supraconducteur non conventionnel longtemps pris comme étant un supraconducteur *p-wave* avec un appariement en triplet. En accord avec les résultats plus récents qui réfutent cette idée, la conductivité thermique montre un comportement typique de supraconducteur *d-wave* et suggère donc que le gap supraconducteur a une symétrie bien moins exotique que celle qui était espérée.

Le cinquième chapitre a décrit deux projets qui ont porté sur des matériaux ayant potentiellement un état de liquide de spin quantique : le $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ et le herbertsmithite. Des mesures sur plusieurs échantillons de $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ont montré une excellente reproductibilité et une indépendance des résultats sur différents facteurs qui auraient possiblement pu affecter les me-

tures. Ces résultats, et les résultats identiques d'une étude indépendante[157], viennent contredire l'observation de spinons très mobiles fortement citée faite en 2010[124]. Le herbertsmithite n'a lui non plus pas exhibé de signature claire d'excitations de spin mobiles. Ces deux études ne peuvent pas totalement exclure la possibilité que ces matériaux soient les hôtes de spinons mobiles, mais elles imposent une limite très basse à la mobilité de ces excitations si elles sont présentes. Les deux études sont aussi en accord sur le fait que les phonons sont fortement diffusés dans ces systèmes. Puisque ces matériaux sont des isolants, des excitations magnétiques (spinons ou autres) doivent être en cause.

Le dernier chapitre a détaillé des mesures sur le FeCrAs, un métal étrange ayant aussi des comportements non métalliques. Sa conductivité thermique montre une contribution fermionique, mais, puisque celle-ci obéit à la loi de Wiedemann-Franz, elle doit être d'origine électronique. Aucune trace d'excitations de spin n'est donc observable, ne permettant pas de supporter l'idée qu'un état de liquide de spin pourrait expliquer les comportements étranges de ce matériau. La conductivité thermique des phonons a toutefois révélé ce qui semble être une transition magnétique, mais d'autres travaux devront clarifier sa nature.

Dans ces projets, des états exotiques trouvés dans des matériaux quantiques de natures très différentes ont pu être scruté en profondeur grâce à la mesure du transport thermique. Les données présentées et leur qualité démontrent la puissance des mesures de conductivité thermique dans diverses applications. La reproductibilité, la fiabilité quantitative et la dépendance directionnelle des mesures effectuées ainsi que les gammes de température et de champ magnétique accédées ont ensemble mené à des analyses poussées qui ont permis d'avancer notre compréhension des différents matériaux en se positionnant sur les scénarios théoriques avancés ou en permettant de proposer les grandes lignes de scénarios nouveaux. Les différents projets représentent un mélange de résultats originaux et d'études qui ont apporté plus de précision sur des mesures déjà effectuées permettant ainsi d'apporter nuance ou réfutation à des notions communément acceptées.

N'ayant plus de contenu scientifique à partager, l'auteur remercie ceux et celles ayant eu le courage d'atteindre ces dernières lignes en espérant leur avoir apporté quelque chose de nouveau, que ce soit des notions sur un sujet spécifique ou une perspective sur un monde inconnu.

A

Figures supplémentaires pour le Chap. 3

Cette annexe contient toutes les courbes de conductivité thermique en fonction de la température pour les quatre échantillons de LSCO mesurés dans l'étude décrite au Chap. 3. Certaines courbes ont déjà été présentées à la Fig. 3.13.

A.1 LSCO $p = 0.13$

Les données de cet échantillon ont été *fittées* sous 0.4 K avec une loi de puissance $\kappa_0/T = a + bT^c$, où le paramètre a donne le terme résiduel κ_0/T .

Champ magnétique (T)	a	b	c
0	0.095	0.785	1.63
0.5	0.086	0.741	1.58
1	0.083	0.764	1.65
5	0.059	0.759	1.63
7	0.052	0.692	1.52
10	0.052	0.700	1.55

TABLE A.1 Paramètres des *fits* en loi de puissance $\kappa_0/T = a + bT^c$ pour l'échantillon LSCO $p = 0.13$.

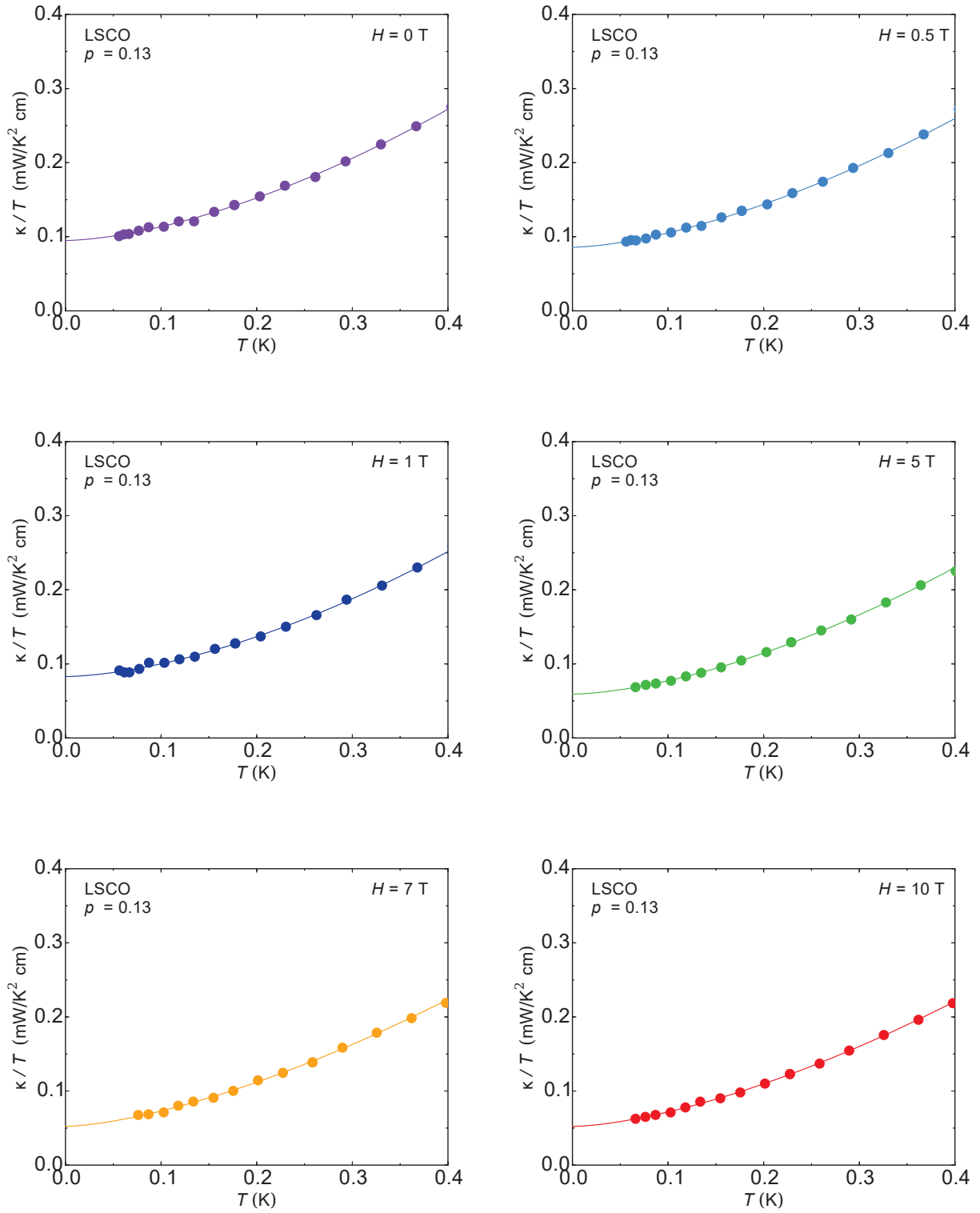


FIGURE A.1 Conductivité thermique en fonction de la température du LSCO $p = 0.13$ pour différentes amplitudes de champ magnétique appliqué selon l'axe c .

A.2 LSCO $p = 0.136$

Les données de cet échantillon ont été *fitées* sous 0.4 K avec une loi de puissance $\kappa_0/T = a + bT^c$, où le paramètre a donne le terme résiduel κ_0/T .

Champ magnétique (T)	a	b	c
0	0.151	0.642	1.40
0.5	0.172	0.694	1.55
1	0.164	0.649	1.51
5	0.136	0.663	1.64
7	0.124	0.671	1.70
10	0.106	0.608	1.64
15	0.087	0.543	1.56

TABLE A.2 Paramètres des *fits* en loi de puissance $\kappa_0/T = a + bT^c$ pour l'échantillon LSCO $p = 0.136$.

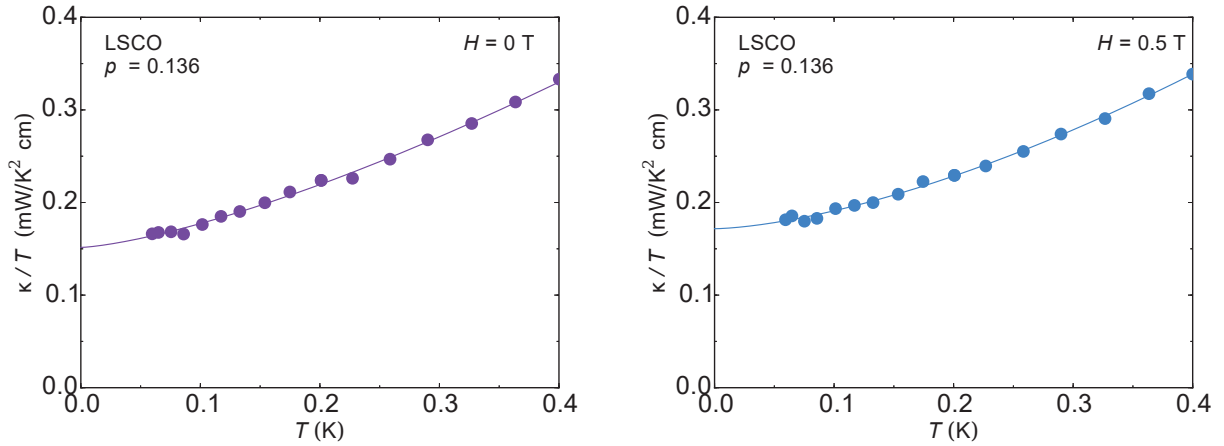


FIGURE A.2 Conductivité thermique en fonction de la température du LSCO $p = 0.136$ pour différentes amplitudes de champ magnétique appliqué selon l'axe c .

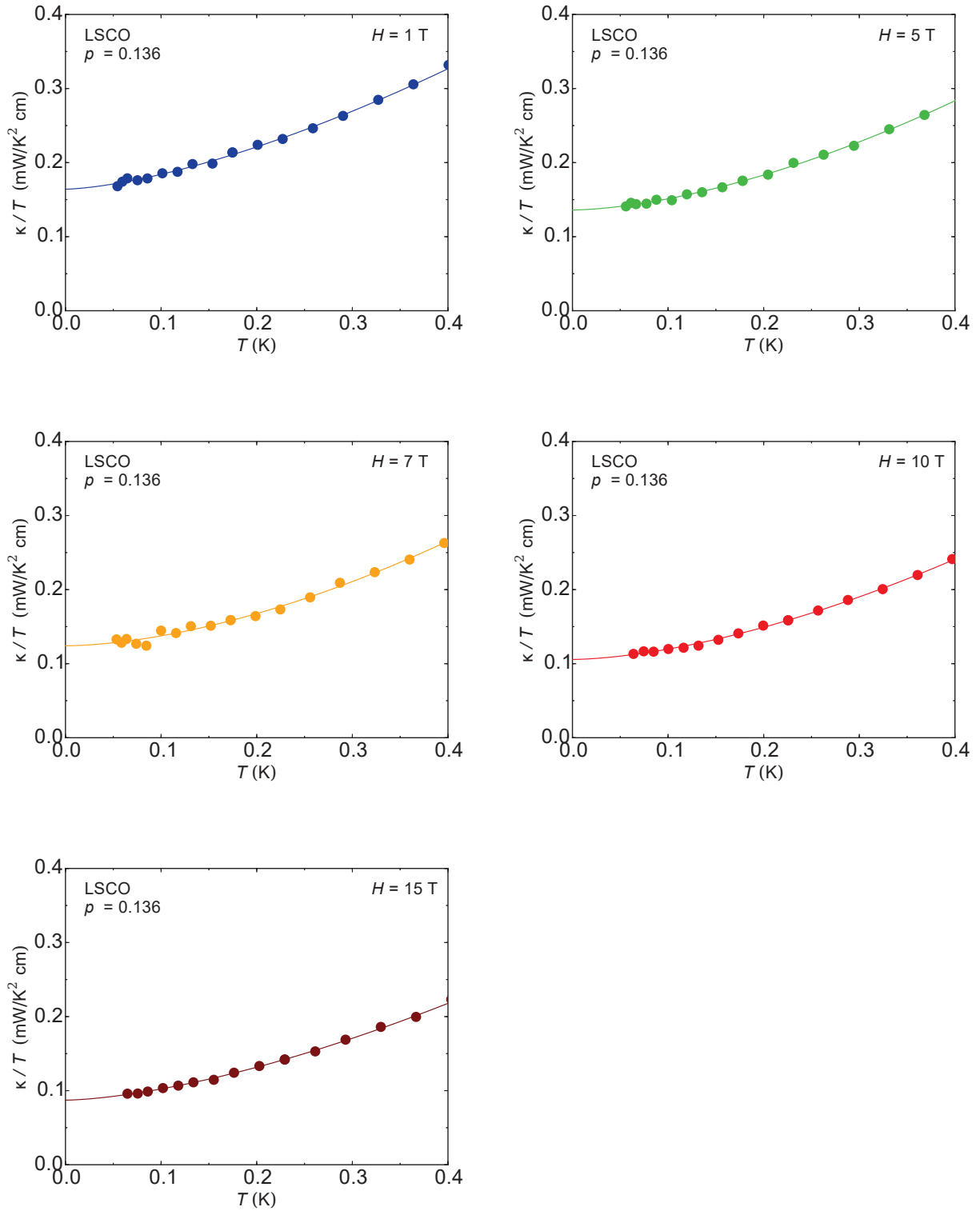


FIGURE A.3 Conductivité thermique en fonction de la température du LSCO $p = 0.136$ pour différentes amplitudes de champ magnétique appliqué selon l'axe c .

A.3 LSCO $p = 0.143$

Les données de cet échantillon ont été *fittées* sous 0.3 K avec une fonction linéaire $\kappa_0/T = a + bT$, où le paramètre a donne le terme résiduel κ_0/T .

Champ magnétique (T)	a	b
0	0.077	1.14
1.25	0.107	1.07
2.5	0.115	1.02
5	0.126	0.94
7.5	0.130	0.88
10	0.128	0.80
12.5	0.120	0.74
15	0.111	0.68
17	0.099	0.67

TABLE A.3 Paramètres des *fits* linéaires $\kappa_0/T = a + bT$ pour l'échantillon LSCO $p = 0.143$.

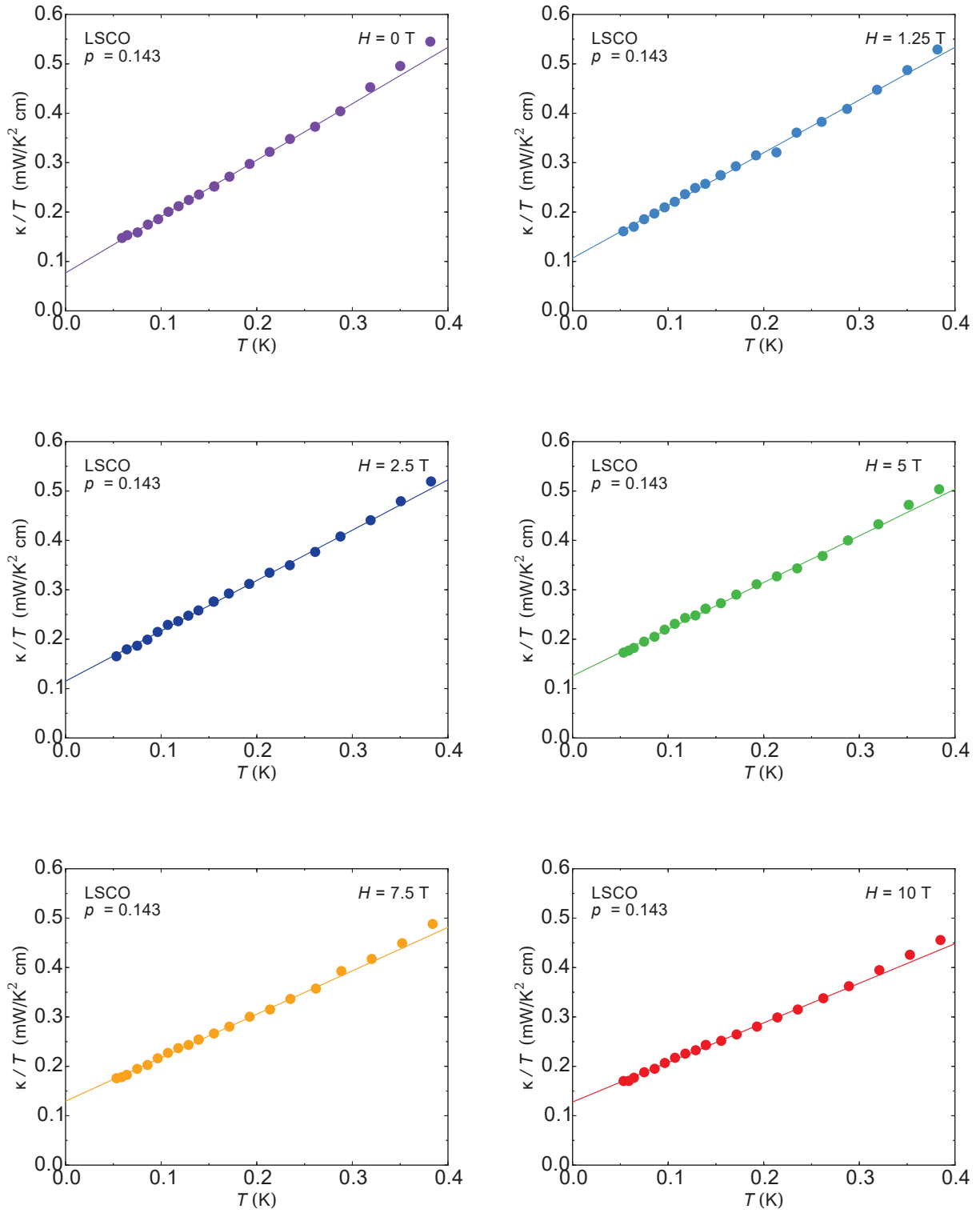


FIGURE A.4 Conductivité thermique en fonction de la température du LSCO $p = 0.143$ pour différentes amplitudes de champ magnétique appliqué selon l'axe c .

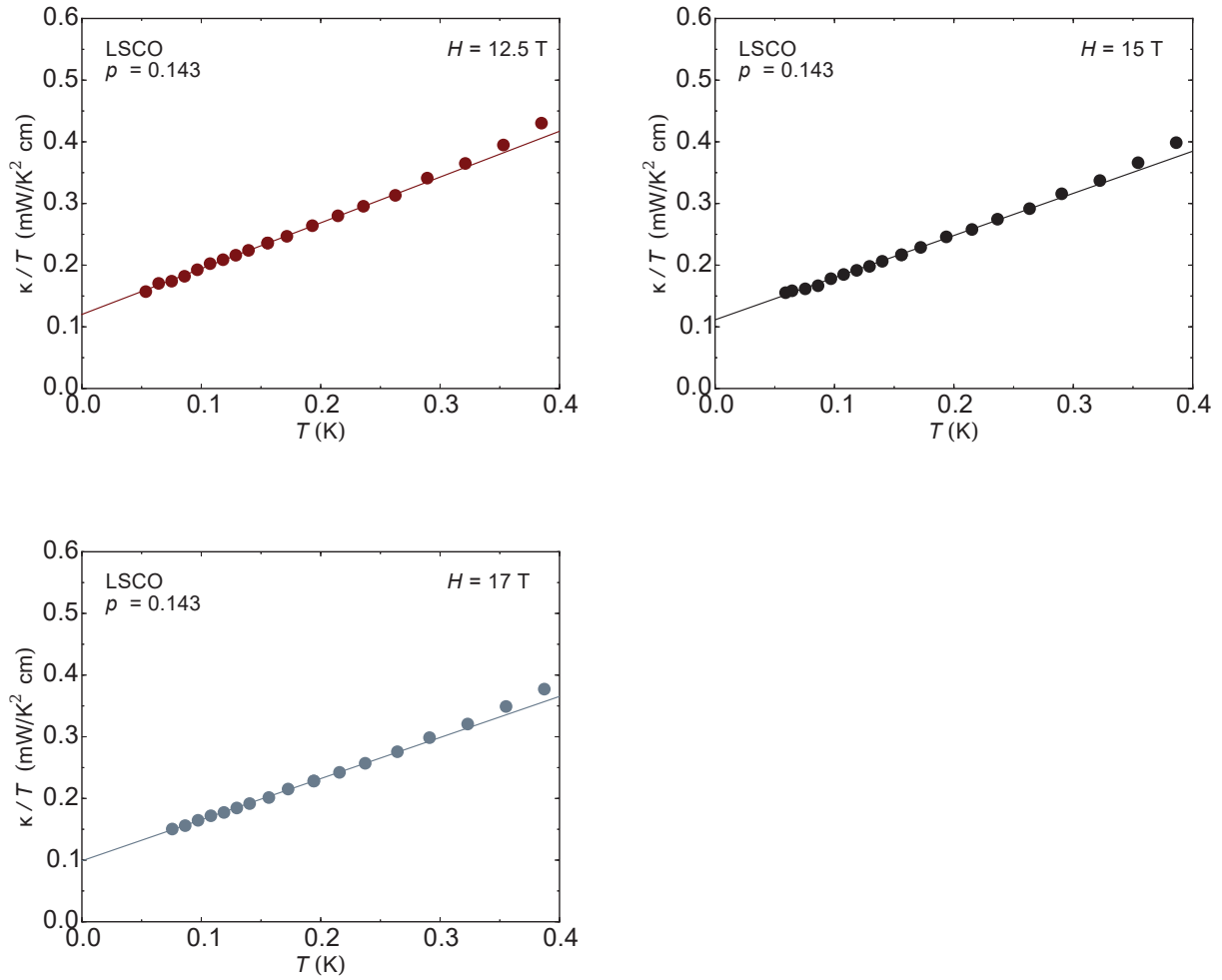


FIGURE A.5 Conductivité thermique en fonction de la température du LSCO $p = 0.143$ pour différentes amplitudes de champ magnétique appliqué selon l'axe c .

A.4 LSCO $p = 0.18$

Les données de cet échantillon ont été *fittées* sous 0.4 K avec une fonction linéaire $\kappa_0/T = a + bT$, où le paramètre a donne le terme résiduel κ_0/T .

Champ magnétique (T)	a	b
0	0.211	0.622
2	0.312	0.691
5	0.360	0.683
10	0.403	0.730
15	0.456	0.666
17	0.461	0.747

TABLE A.4 Paramètres des *fits* linéaires $\kappa_0/T = a + bT$ pour l'échantillon LSCO $p = 0.18$.

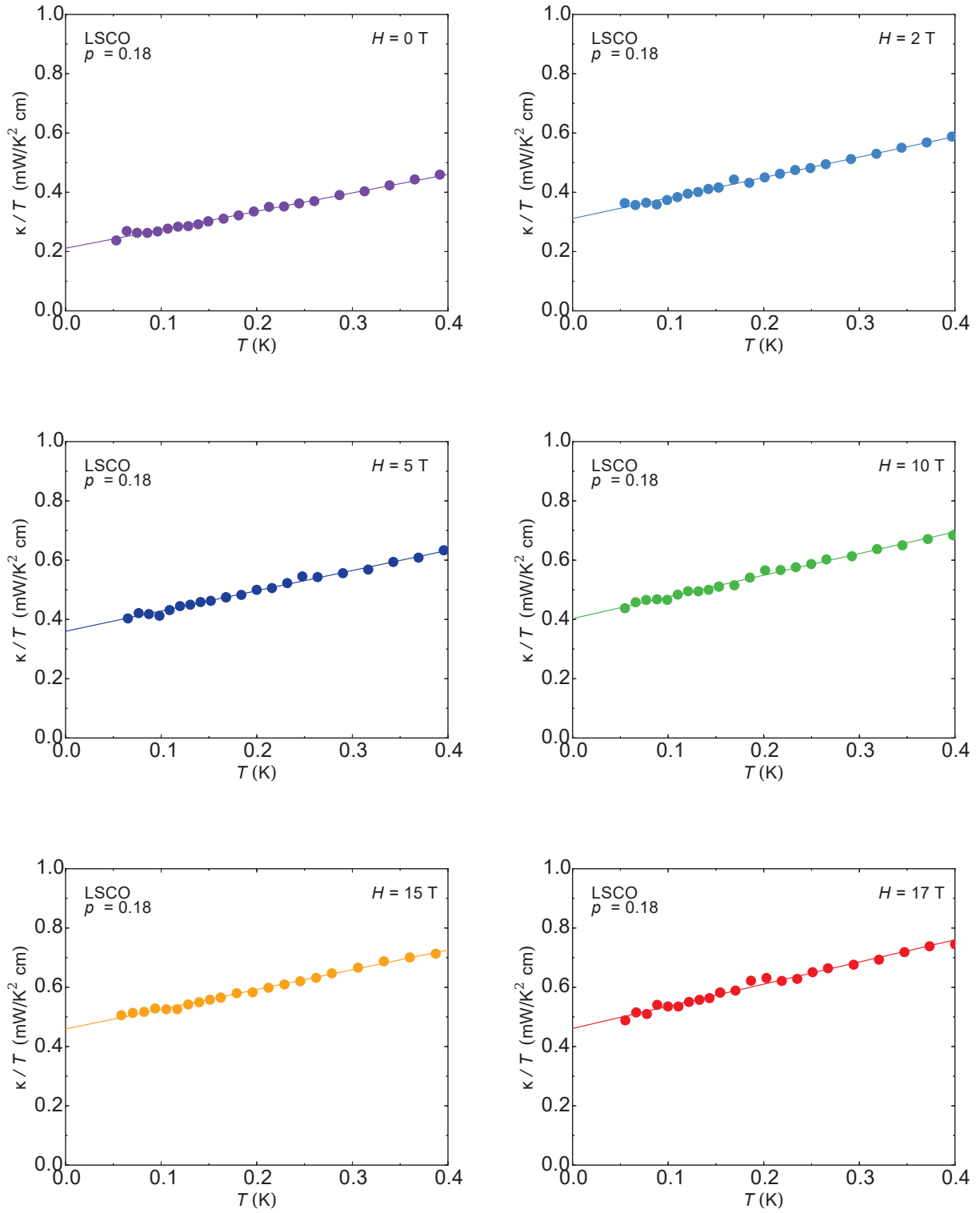


FIGURE A.6 Conductivité thermique en fonction de la température du LSCO $p = 0.18$ pour différentes amplitudes de champ magnétique appliqué selon l'axe c .

Bibliographie

- [1] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Brooks Cole, (1976).
- [2] Li, S. Y., Bonnemaïson, J.-B., Payeur, A., Fournier, P., Wang, C. H., Chen, X. H., and Taillefer, L. *Physical Review B* **77**(13), 134501 April (2008).
- [3] Smith, M. F. *Physical Review B* **72**(5), 052511 August (2005).
- [4] Smith, M. F., Paglione, J., Walker, M. B., and Taillefer, L. *Physical Review B* **71**(1) January (2005).
- [5] René de Cotret, S. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, (2013).
- [6] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. *Physical Review* **106**(1), 162–164 April (1957).
- [7] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. *Physical Review* **108**(5), 1175–1204 December (1957).
- [8] Steglich, F., Aarts, J., Bredl, C. D., Lieke, W., Meschede, D., Franz, W., and Schäfer, H. *Physical Review Letters* **43**(25), 1892–1896 December (1979). Publisher : American Physical Society.
- [9] Jérôme, D., Mazaud, A., Ribault, M., and Bechgaard, K. *Journal de Physique Lettres* **41**(4), 95–98 February (1980). Publisher : Les Editions de Physique.
- [10] Bednorz, J. G. and Müller, K. A. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**(2), 189–193 June (1986).
- [11] Barisic, N., Chan, M. K., Li, Y., Yu, G., Zhao, X., Dressel, M., Smontara, A., and Greven, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**(30), 12235–12240 July (2013).
- [12] Mackenzie, A. P. and Maeno, Y. *Reviews of Modern Physics* **75**(2), 657 (2003).
- [13] Proust, C. and Taillefer, L. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **10**(1), 409–429 March (2019).
- [14] Alloul, H., Ohno, T., and Mendels, P. *Physical Review Letters* **63**(16), 1700–1703 October (1989).
- [15] Matt, C. E., Fatuzzo, C. G., Sassa, Y., Månsson, M., Fatale, S., Bitetta, V., Shi, X., Pailhès, S., Berntsen, M. H., Kurosawa, T., Oda, M., Momono, N., Lipscombe, O. J., Hayden, S. M., Yan, J.-Q., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Patthey, L., Bendounan, A., Razzoli, E., Shi, M., Plumb, N. C., Radovic, M., Grioni, M., Mesot, J., Tjernberg, O., and Chang, J. *Physical Review B* **92**(13), 134524 October (2015).
- [16] Nakamae, S., Behnia, K., Mangkorntong, N., Nohara, M., Takagi, H., Yates, S. J. C., and Hussey, N. E. *Physical Review B* **68**(10), 100502 September (2003).

- [17] Manako, T., Kubo, Y., and Shimakawa, Y. *Physical Review B* **46**(17), 11019–11024 November (1992).
- [18] Boebinger, G. S., Ando, Y., Passner, A., Kimura, T., Okuya, M., Shimoyama, J., Kishio, K., Tamasaku, K., Ichikawa, N., and Uchida, S. *Physical Review Letters* **77**(27), 5417 (1996).
- [19] Cooper, R. A., Wang, Y., Vignolle, B., Lipscombe, O. J., Hayden, S. M., Tanabe, Y., Adachi, T., Koike, Y., Nohara, M., Takagi, H., and others. *Science* **323**(5914), 603–607 (2009).
- [20] Daou, R., Doiron-Leyraud, N., LeBoeuf, D., Li, S. Y., Laliberté, F., Cyr-Choinière, O., Jo, Y. J., Balicas, L., Yan, J.-Q., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., and Taillefer, L. *Nature Physics* **5**(1), 31–34 January (2009). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [21] Collignon, C., Badoux, S., Afshar, S. A. A., Michon, B., Laliberté, F., Cyr-Choinière, O., Zhou, J.-S., Licciardello, S., Wiedmann, S., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Physical Review B* **95**(22) June (2017).
- [22] Legros, A., Benhabib, S., Tabis, W., Laliberté, F., Dion, M., Lizaire, M., Vignolle, B., Vignolles, D., Raffy, H., Li, Z. Z., Auban-Senzier, P., Doiron-Leyraud, N., Fournier, P., Colson, D., Taillefer, L., and Proust, C. *Nature Physics* **15**(2), 142–147 February (2019). Number : 2 Publisher : Nature Publishing Group.
- [23] Yoshida, T., Hashimoto, M., Ideta, S., Fujimori, A., Tanaka, K., Mannella, N., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Kubota, M., Ono, K., Komiya, S., Ando, Y., Eisaki, H., and Uchida, S. *Physical Review Letters* **103**(3), 037004 July (2009). Publisher : American Physical Society.
- [24] Cyr-Choinière, O., Daou, R., Laliberté, F., Collignon, C., Badoux, S., LeBoeuf, D., Chang, J., Ramshaw, B. J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Yan, J.-Q., Cheng, J.-G., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Physical Review B* **97**(6) February (2018).
- [25] Laliberte, F., Tabis, W., Badoux, S., Vignolle, B., Destraz, D., Momono, N., Kurosawa, T., Yamada, K., Takagi, H., Doiron-Leyraud, N., Proust, C., and Taillefer, L. *arXiv :1606.04491 [cond-mat]* June (2016). arXiv : 1606.04491.
- [26] Michon, B., Ataei, A., Bourgeois-Hope, P., Collignon, C., Li, S., Badoux, S., Gourgout, A., Laliberté, F., Zhou, J.-S., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Physical Review X* **8**(4) October (2018).
- [27] Badoux, S., Tabis, W., Laliberté, F., Grissonnanche, G., Vignolle, B., Vignolles, D., Béard, J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Doiron-Leyraud, N., Taillefer, L., and Proust, C. *Nature* **531**(7593), 210–214 February (2016).
- [28] Ando, Y., Kurita, Y., Komiya, S., Ono, S., and Segawa, K. *Physical Review Letters* **92**(19), 197001 May (2004). Publisher : American Physical Society.
- [29] Segawa, K. and Ando, Y. *Physical Review B* **69**(10), 104521 March (2004). Publisher : American Physical Society.
- [30] Momono, N., Ido, M., Nakano, T., Oda, M., Okajima, Y., and Yamaya, K. *Physica C : Superconductivity* **233**(3), 395–401 November (1994).
- [31] LeBoeuf, D., Doiron-Leyraud, N., Vignolle, B., Sutherland, M., Ramshaw, B. J., Levallois, J., Daou, R., Laliberté, F., Cyr-Choinière, O., Chang, J., Jo, Y. J., Balicas, L., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Proust, C., and Taillefer, L. *Physical Review B* **83**(5), 054506 February (2011).

- [32] Tranquada, J. M., Axe, J. D., Ichikawa, N., Moodenbaugh, A. R., Nakamura, Y., and Uchida, S. *Physical Review Letters* **78**(2), 338–341 January (1997). Publisher : American Physical Society.
- [33] Chang, J., Niedermayer, C., Gilardi, R., Christensen, N. B., Rønnow, H. M., McMorro, D. F., Ay, M., Stahn, J., Sobolev, O., Hiess, A., Pailhes, S., Baines, C., Momono, N., Oda, M., Ido, M., and Mesot, J. *Physical Review B* **78**(10) September (2008).
- [34] Ando, Y., Komiya, S., Segawa, K., Ono, S., and Kurita, Y. *Physical Review Letters* **93**(26), 267001 December (2004).
- [35] Kofu, M., Lee, S.-H., Fujita, M., Kang, H.-J., Eisaki, H., and Yamada, K. *Physical Review Letters* **102**(4), 047001 January (2009).
- [36] Komiya, S. and Ando, Y. *Physical Review B* **70**(6) August (2004).
- [37] Demler, E., Sachdev, S., and Zhang, Y. *Physical Review Letters* **87**(6), 067202 July (2001).
- [38] Grissonnanche, G., Cyr-Choinière, O., Laliberté, F., René de Cotret, S., Juneau-Fecteau, A., Dufour-Beauséjour, S., Delage, M., LeBoeuf, D., Chang, J., Ramshaw, B. J., Bonn, D. A., Hardy, W. N., Liang, R., Adachi, S., Hussey, N. E., Vignolle, B., Proust, C., Sutherland, M., Krämer, S., Park, J. H., Graf, D., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Nature Communications* **5** February (2014).
- [39] Khaykovich, B., Wakimoto, S., Birgeneau, R. J., Kastner, M. A., Lee, Y. S., Smeibidl, P., Vorderwisch, P., and Yamada, K. *Physical Review B* **71**(22) June (2005).
- [40] Hawthorn, D. G., Li, S. Y., Sutherland, M., Boaknin, E., Hill, R. W., Proust, C., Ronning, F., Tanatar, M. A., Paglione, J., Taillefer, L., Peets, D., Liang, R., Bonn, D. A., Hardy, W. N., and Kolesnikov, N. N. *Physical Review B* **75**(10), 104518 March (2007).
- [41] Shakeripour, H., Petrovic, C., and Taillefer, L. *New Journal of Physics* **11**(5), 055065 May (2009).
- [42] Hawthorn, D. G., Hill, R. W., Proust, C., Ronning, F., Sutherland, M., Boaknin, E., Lupien, C., Tanatar, M. A., Paglione, J., Wakimoto, S., Zhang, H., Taillefer, L., Kimura, T., Nohara, M., Takagi, H., and Hussey, N. E. *Physical Review Letters* **90**(19) May (2003).
- [43] Sun, X. F., Komiya, S., Takeya, J., and Ando, Y. *Physical Review Letters* **90**(11) March (2003).
- [44] Katano, S., Sato, M., Yamada, K., Suzuki, T., and Fukase, T. *Physical Review B* **62**(22), R14677–R14680 December (2000). Publisher : American Physical Society.
- [45] Lake, B., Rønnow, H. M., Christensen, N. B., Aeppli, G., Lefmann, K., McMorro, D. F., Vorderwisch, P., Smeibidl, P., Mangkorntong, N., Sasagawa, T., Nohara, M., Takagi, H., and Mason, T. E. *Nature* **415**(6869), 299–302 January (2002). Number : 6869 Publisher : Nature Publishing Group.
- [46] Frachet, M., Vinograd, I., Zhou, R., Benhabib, S., Wu, S., Mayaffre, H., Krämer, S., Ramakrishna, S. K., Reyes, A. P., Debray, J., Kurosawa, T., Momono, N., Oda, M., Komiya, S., Ono, S., Horio, M., Chang, J., Proust, C., LeBoeuf, D., and Julien, M.-H. *Nature Physics* **16**(10), 1064–1068 October (2020). Number : 10 Publisher : Nature Publishing Group.
- [47] Kimura, H., Kofu, M., Matsumoto, Y., and Hirota, K. *Physical Review Letters* **91**(6), 067002 August (2003).
- [48] Panagopoulos, C., Tallon, J. L., Rainford, B. D., Cooper, J. R., Scott, C. A., and Xiang, T. *Solid State Communications* **126**(1), 47–55 April (2003).

- [49] Panagopoulos, C., Petrovic, A. P., Hillier, A. D., Tallon, J. L., Scott, C. A., and Rainford, B. D. *Physical Review B* **69**(14), 144510 April (2004). Publisher : American Physical Society.
- [50] Haug, D., Hinkov, V., Sidis, Y., Bourges, P., Christensen, N. B., Ivanov, A., Keller, T., Lin, C. T., and Keimer, B. *New Journal of Physics* **12**(10), 105006 October (2010). Publisher : IOP Publishing.
- [51] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G., and Lichtenberg, F. *Nature* **372**(6506), 532–534 December (1994).
- [52] Hussey, N. E., Mackenzie, A. P., Cooper, J. R., Maeno, Y., Nishizaki, S., and Fujita, T. *Physical Review B* **57**(9), 5505–5511 March (1998).
- [53] Damascelli, A., Lu, D. H., Shen, K. M., Armitage, N. P., Ronning, F., Feng, D. L., Kim, C., Shen, Z.-X., Kimura, T., Tokura, Y., Mao, Z. Q., and Maeno, Y. *Physical Review Letters* **85**(24), 5194–5197 December (2000).
- [54] Bergemann, C., Mackenzie, A. P., Julian, S. R., Forsythe, D., and Ohmichi, E. *Advances in Physics* **52**(7), 639–725 November (2003).
- [55] Mackenzie, A. P., Haselwimmer, R. K. W., Tyler, A. W., Lonzarich, G. G., Mori, Y., Nishizaki, S., and Maeno, Y. *Physical review letters* **80**(1), 161 (1998).
- [56] Rice, T. M. and Sigrist, M. *Journal of Physics : Condensed Matter* **7**(47), L643–L648 November (1995).
- [57] Baskaran, G. *Physica B : Condensed Matter* **223-224**, 490–495 June (1996).
- [58] Ishida, K., Mukuda, H., Kitaoka, Y., Asayama, K., Mao, Z. Q., Mori, Y., and Maeno, Y. *Nature* **396**(6712), 658–660 December (1998).
- [59] Duffy, J. A., Hayden, S. M., Maeno, Y., Mao, Z., Kulda, J., and McIntyre, G. J. *Physical Review Letters* **85**(25), 5412–5415 December (2000).
- [60] Luke, G. M., Fudamoto, Y., Kojima, K. M., Larkin, M. I., Merrin, J., Nachumi, B., Uemura, Y. J., Maeno, Y., Mao, Z. Q., Mori, Y., Nakamura, H., and Sigrist, M. *Nature* **394**(6693), 558–561 August (1998).
- [61] Xia, J., Maeno, Y., Beyersdorf, P. T., Fejer, M. M., and Kapitulnik, A. *Physical Review Letters* **97**(16), 167002 October (2006).
- [62] Maeno, Y., Rice, T. M., and Sigrist, M. *Physics Today* **54**(1), 42–47 January (2001).
- [63] Maeno, Y., Kittaka, S., Nomura, T., Yonezawa, S., and Ishida, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **81**(1), 011009 (2011).
- [64] Kallin, C. *Reports on Progress in Physics* **75**(4), 042501 April (2012).
- [65] Ivanov, D. A. *Physical Review Letters* **86**(2), 268–271 January (2001).
- [66] NishiZaki, S., Maeno, Y., and Mao, Z. *Journal of Low Temperature Physics* **117**(5), 1581–1585 December (1999).
- [67] NishiZaki, S., Maeno, Y., and Mao, Z. *Journal of the Physical Society of Japan* **69**(2), 572–578 February (2000).
- [68] Deguchi, K., Q. Mao, Z., and Maeno, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **73**(5), 1313–1321 May (2004).
- [69] Deguchi, K., Mao, Z. Q., Yaguchi, H., and Maeno, Y. *Physical Review Letters* **92**(4), 047002 January (2004).

- [70] Lupien, C., MacFarlane, W., Proust, C., Taillefer, L., Mao, Z., and Maeno, Y. *Physical Review Letters* **86**(26), 5986–5989 June (2001).
- [71] Bonalde, I., Yanoff, B. D., Salamon, M. B., Van Harlingen, D. J., Chia, E. M. E., Mao, Z. Q., and Maeno, Y. *Physical Review Letters* **85**(22), 4775–4778 November (2000).
- [72] Zhitomirsky, M. E. and Rice, T. M. *Physical Review Letters* **87**(5), 057001 July (2001).
- [73] Nomura, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **74**(6), 1818–1829 June (2005).
- [74] Raghu, S., Kapitulnik, A., and Kivelson, S. A. *Physical Review Letters* **105**(13), 136401 September (2010).
- [75] Wang, Q. H., Platt, C., Yang, Y., Honerkamp, C., Zhang, F. C., Hanke, W., Rice, T. M., and Thomale, R. *EPL (Europhysics Letters)* **104**(1), 17013 October (2013).
- [76] Scaffidi, T., Romers, J. C., and Simon, S. H. *Physical Review B* **89**(22), 220510 June (2014).
- [77] Suzuki, M., Tanatar, M. A., Kikugawa, N., Mao, Z. Q., Maeno, Y., and Ishiguro, T. *Physical Review Letters* **88**(22), 227004 May (2002).
- [78] Sun, Y. and Maki, K. *EPL (Europhysics Letters)* **32**(4), 355 (1995).
- [79] Sun, Y. and Maki, K. *Physical Review B* **51**(9), 6059–6063 March (1995).
- [80] Graf, M. J., Yip, S.-K., Sauls, J. A., and Rainer, D. *Physical Review B* **53**(22), 15147–15161 June (1996).
- [81] Durst, A. C. and Lee, P. A. *Physical Review B* **62**(2), 1270–1290 July (2000).
- [82] Taillefer, L., Lussier, B., Gagnon, R., Behnia, K., and Aubin, H. *Physical Review Letters* **79**(3), 483–486 July (1997).
- [83] Maki, K. and Puchkaryov, E. *Europhysics Letters (EPL)* **45**(2), 263–268 January (1999).
- [84] Maki, K. and Puchkaryov, E. *Europhysics Letters (EPL)* **50**(4), 533–539 May (2000).
- [85] Mishra, V., Vorontsov, A., Hirschfeld, P. J., and Vekhter, I. *Physical Review B* **80**(22), 224525 December (2009).
- [86] Miyake, K. and Narikiyo, O. *Physical Review Letters* **83**(7), 1423–1426 August (1999).
- [87] Hassinger, E., Bourgeois-Hope, P., Taniguchi, H., René de Cotret, S., Grissonnanche, G., Anwar, M., Maeno, Y., Doiron-Leyraud, N., and Taillefer, L. *Physical Review X* **7**(1) March (2017).
- [88] Žutić, I. and Mazin, I. *Physical Review Letters* **95**(21), 217004 November (2005).
- [89] Hasegawa, Y., Machida, K., and Ozaki, M.-a. *Journal of the Physical Society of Japan* **69**(2), 336–339 February (2000).
- [90] Graf, M. J. and Balatsky, A. V. *Physical Review B* **62**(14), 9697–9702 October (2000).
- [91] Blount, E. I. *Physical Review B* **32**(5), 2935–2944 September (1985).
- [92] Kobayashi, S., Shiozaki, K., Tanaka, Y., and Sato, M. *Physical Review B* **90**(2), 024516 July (2014).
- [93] Izawa, K., Takahashi, H., Yamaguchi, H., Matsuda, Y., Suzuki, M., Sasaki, T., Fukase, T., Yoshida, Y., Settai, R., and Onuki, Y. *Physical Review Letters* **86**(12), 2653–2656 March (2001).
- [94] Tanatar, M. A., Suzuki, M., Nagai, S., Mao, Z. Q., Maeno, Y., and Ishiguro, T. *Physical Review Letters* **86**(12), 2649–2652 March (2001).

- [95] Tanatar, M. A., Nagai, S., Mao, Z. Q., Maeno, Y., and Ishiguro, T. *Physical Review B* **63**(6), 064505 January (2001).
- [96] Mao, Z. Q., Maeno, Y., and Fukazawa, H. *Materials Research Bulletin* **35**(11), 1813–1824 August (2000).
- [97] Reid, J.-P., Juneau-Fecteau, A., Gordon, R. T., René de Cotret, S., Doiron-Leyraud, N., Luo, X. G., Shakeripour, H., Chang, J., Tanatar, M. A., Kim, H., Prozorov, R., Saito, T., Fukazawa, H., Kohori, Y., Kihou, K., Lee, C. H., Iyo, A., Eisaki, H., Shen, B., Wen, H.-H., and Taillefer, L. *Superconductor Science and Technology* **25**(8), 084013 August (2012).
- [98] Reid, J.-P., Tanatar, M. A., Juneau-Fecteau, A., Gordon, R. T., de Cotret, S. R., Doiron-Leyraud, N., Saito, T., Fukazawa, H., Kohori, Y., Kihou, K., Lee, C. H., Iyo, A., Eisaki, H., Prozorov, R., and Taillefer, L. *Physical Review Letters* **109**(8), 087001 August (2012).
- [99] Tanatar, M. A., Paglione, J., Nakatsuji, S., Hawthorn, D. G., Boaknin, E., Hill, R. W., Ronning, F., Sutherland, M., Taillefer, L., Petrovic, C., Canfield, P. C., and Fisk, Z. *Physical Review Letters* **95**(6), 067002 August (2005).
- [100] Tanatar, M. A., Reid, J.-P., René de Cotret, S., Doiron-Leyraud, N., Laliberté, F., Hassinger, E., Chang, J., Kim, H., Cho, K., Song, Y. J., Kwon, Y. S., Prozorov, R., and Taillefer, L. *Physical Review B* **84**(5), 054507 August (2011).
- [101] Boaknin, E., Tanatar, M. A., Paglione, J., Hawthorn, D., Ronning, F., Hill, R. W., Sutherland, M., Taillefer, L., Sonier, J., Hayden, S. M., and Brill, J. W. *Physical Review Letters* **90**(11), 117003 March (2003).
- [102] Vekhter, I. and Houghton, A. *Physical Review Letters* **83**(22), 4626–4629 November (1999).
- [103] Chiao, M., Hill, R. W., Lupien, C., Popić, B., Gagnon, R., and Taillefer, L. *Physical Review Letters* **82**(14), 2943–2946 April (1999).
- [104] Kusunose, H., Rice, T. M., and Sigrist, M. *Physical Review B* **66**(21), 214503 December (2002).
- [105] Mackenzie, A. P., Scaffidi, T., Hicks, C. W., and Maeno, Y. *npj Quantum Materials* **2**(1), 1–9 July (2017). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group.
- [106] Pustogow, A., Luo, Y., Chronister, A., Su, Y.-S., Sokolov, D. A., Jerzembeck, F., Mackenzie, A. P., Hicks, C. W., Kikugawa, N., Raghu, S., Bauer, E. D., and Brown, S. E. *Nature* **574**(7776), 72–75 October (2019). Number : 7776 Publisher : Nature Publishing Group.
- [107] Ishida, K., Manago, M., Kinjo, K., and Maeno, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **89**(3), 034712 March (2020).
- [108] Petsch, A. N., Zhu, M., Enderle, M., Mao, Z. Q., Maeno, Y., Mazin, I. I., and Hayden, S. M. *arXiv :2002.02856 [cond-mat]* August (2020). arXiv : 2002.02856.
- [109] Li, Y.-S., Kikugawa, N., Sokolov, D. A., Jerzembeck, F., Gibbs, A. S., Maeno, Y., Hicks, C. W., Nicklas, M., and Mackenzie, A. P. *arXiv :1906.07597 [cond-mat]* April (2020). arXiv : 1906.07597.
- [110] Grinenko, V., Ghosh, S., Sarkar, R., Orain, J.-C., Nikitin, A., Elender, M., Das, D., Guguchia, Z., Brückner, F., Barber, M. E., Park, J., Kikugawa, N., Sokolov, D. A., Bobowski, J. S., Miyoshi, T., Maeno, Y., Mackenzie, A. P., Luetkens, H., Hicks, C. W., and Klauss, H.-H. *Nature Physics*, 1–7 March (2021). Publisher : Nature Publishing Group.
- [111] Kittaka, S., Nakamura, S., Sakakibara, T., Kikugawa, N., Terashima, T., Uji, S., Sokolov, D. A., Mackenzie, A. P., Irie, K., Tsutsumi, Y., Suzuki, K., and Machida, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **87**(9), 093703 August (2018). Publisher : The Physical Society of Japan.

- [112] Iida, K., Kofu, M., Suzuki, K., Murai, N., Ohira-Kawamura, S., Kajimoto, R., Inamura, Y., Ishikado, M., Hasegawa, S., Masuda, T., Yoshida, Y., Kakurai, K., Machida, K., and Lee, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **89**(5), 053702 April (2020). Publisher : The Physical Society of Japan.
- [113] Sharma, R., Edkins, S. D., Wang, Z., Kostin, A., Sow, C., Maeno, Y., Mackenzie, A. P., Davis, J. C. S., and Madhavan, V. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**(10), 5222–5227 March (2020). Publisher : National Academy of Sciences Section : Physical Sciences.
- [114] Firmo, I. A., Lederer, S., Lupien, C., Mackenzie, A. P., Davis, J. C., and Kivelson, S. A. *Physical Review B* **88**(13), 134521 October (2013). Publisher : American Physical Society.
- [115] Benhabib, S., Lupien, C., Paul, I., Berges, L., Dion, M., Nardone, M., Zitouni, A., Mao, Z. Q., Maeno, Y., Georges, A., Taillefer, L., and Proust, C. *Nature Physics* **17**(2), 194–198 February (2021). Number : 2 Publisher : Nature Publishing Group.
- [116] Ghosh, S., Shekhter, A., Jerzembeck, F., Kikugawa, N., Sokolov, D. A., Brando, M., Mackenzie, A. P., Hicks, C. W., and Ramshaw, B. J. *Nature Physics* **17**(2), 199–204 February (2021). Number : 2 Publisher : Nature Publishing Group.
- [117] Savary, L. and Balents, L. *Reports on Progress in Physics* **80**(1), 016502 January (2017).
- [118] Gardner, J. S., Gingras, M. J. P., and Greedan, J. E. *Reviews of Modern Physics* **82**(1), 53–107 January (2010).
- [119] Broholm, C., Cava, R. J., Kivelson, S. A., Nocera, D. G., Norman, M. R., and Senthil, T. *Science* **367**(6475), eaay0668 January (2020).
- [120] Balents, L. *Nature* **464**(7286), 199–208 March (2010).
- [121] Kitaev, A. *Annals of Physics* **321**(1), 2–111 January (2006).
- [122] Anderson, P. W. *Materials Research Bulletin* **8**(2), 153–160 February (1973).
- [123] Anderson, P. W. *Science* **235**(4793), 1196–1198 March (1987). Publisher : American Association for the Advancement of Science Section : Reports.
- [124] Yamashita, M., Nakata, N., Senshu, Y., Nagata, M., Yamamoto, H. M., Kato, R., Shibauchi, T., and Matsuda, Y. *Science* **328**(5983), 1246–1248 June (2010).
- [125] Itou, T., Oyamada, A., Maegawa, S., Tamura, M., and Kato, R. *Journal of Physics : Conference Series* **145**, 012039 January (2009).
- [126] Shimizu, Y., Miyagawa, K., Kanoda, K., Maesato, M., and Saito, G. *Physical Review Letters* **91**(10), 107001 September (2003).
- [127] Yamashita, S., Nakazawa, Y., Oguni, M., Oshima, Y., Nojiri, H., Shimizu, Y., Miyagawa, K., and Kanoda, K. *Nature Physics* **4**(6), 459–462 June (2008).
- [128] Yamashita, S., Yamamoto, T., Nakazawa, Y., Tamura, M., and Kato, R. *Nature Communications* **2**, 275 April (2011).
- [129] Yamashita, M., Nakata, N., Kasahara, Y., Sasaki, T., Yoneyama, N., Kobayashi, N., Fujimoto, S., Shibauchi, T., and Matsuda, Y. *Nature Physics* **5**(1), 44–47 January (2009).
- [130] Mendels, P., Bert, F., de Vries, M. A., Olariu, A., Harrison, A., Duc, F., Trombe, J. C., Lord, J. S., Amato, A., and Baines, C. *Physical Review Letters* **98**(7), 077204 February (2007).

- [131] Helton, J. S., Matan, K., Shores, M. P., Nytko, E. A., Bartlett, B. M., Yoshida, Y., Takano, Y., Suslov, A., Qiu, Y., Chung, J.-H., Nocera, D. G., and Lee, Y. S. *Physical Review Letters* **98**(10) March (2007).
- [132] Olariu, A., Mendels, P., Bert, F., Duc, F., Trombe, J. C., de Vries, M. A., and Harrison, A. *Physical Review Letters* **100**(8) February (2008).
- [133] Pilon, D. V., Lui, C. H., Han, T. H., Shrekenhamer, D., Frenzel, A. J., Padilla, W. J., Lee, Y. S., and Gedik, N. *Physical Review Letters* **111**(12), 127401 September (2013).
- [134] Fu, M., Imai, T., Han, T.-H., and Lee, Y. S. *Science* **350**(655) November (2015).
- [135] Han, T.-H., Norman, M. R., Wen, J.-J., Rodriguez-Rivera, J. A., Helton, J. S., Broholm, C., and Lee, Y. S. *Physical Review B* **94**(6), 060409 August (2016).
- [136] Khuntia, P., Velazquez, M., Barthélemy, Q., Bert, F., Kermarrec, E., Legros, A., Bernu, B., Messio, L., Zorko, A., and Mendels, P. *Nature Physics* February (2020).
- [137] de Vries, M. A., Kamenev, K. V., Kockelmann, W. A., Sanchez-Benitez, J., and Harrison, A. *Physical Review Letters* **100**(15), 157205 April (2008).
- [138] Han, T., Chu, S., and Lee, Y. S. *Physical Review Letters* **108**(15) April (2012).
- [139] Freedman, D. E., Han, T. H., Prodi, A., Müller, P., Huang, Q.-Z., Chen, Y.-S., Webb, S. M., Lee, Y. S., McQueen, T. M., and Nocera, D. G. *Journal of the American Chemical Society* **132**(45), 16185–16190 November (2010).
- [140] Ran, Y., Hermele, M., Lee, P. A., and Wen, X.-G. *Physical Review Letters* **98**(11), 117205 March (2007).
- [141] He, Y.-C., Zaletel, M. P., Oshikawa, M., and Pollmann, F. *Physical Review X* **7**(3), 031020 July (2017).
- [142] Liao, H., Xie, Z., Chen, J., Liu, Z., Xie, H., Huang, R., Normand, B., and Xiang, T. *Physical Review Letters* **118**(13), 137202 March (2017).
- [143] Yamashita, M. *Journal of the Physical Society of Japan* **88**(8), 083702 August (2019).
- [144] Bourgeois-Hope, P., Laliberté, F., Lefrançois, E., Grissonnanche, G., de Cotret, S. R., Gordon, R., Kitou, S., Sawa, H., Cui, H., Kato, R., Taillefer, L., and Doiron-Leyraud, N. *Physical Review X* **9**(4), 041051 December (2019).
- [145] Velazquez, M., Bert, F., Mendels, P., Denux, D., Veber, P., Lahaye, M., and Labrugère, C. *Journal of Crystal Growth* **531**, 125372 February (2020).
- [146] Zhou, Y. and Lee, P. A. *Physical Review Letters* **106**(5), 056402 February (2011). Publisher : American Physical Society.
- [147] Fauqué, B., Xu, X., Bangura, A. F., Hunter, E. C., Yamamoto, A., Behnia, K., Carrington, A., Takagi, H., Hussey, N. E., and Perry, R. S. *Physical Review B* **91**(7), 075129 February (2015).
- [148] Yu, Y., Xu, Y., Ran, K., Ni, J., Huang, Y., Wang, J., Wen, J., and Li, S. *Physical Review Letters* **120**(6), 067202 February (2018).
- [149] Xu, Y., Zhang, J., Li, Y., Yu, Y., Hong, X., Zhang, Q., and Li, S. *Physical Review Letters* **117**(26), 267202 December (2016).
- [150] Kimchi, I., Nahum, A., and Senthil, T. *Physical Review X* **8**(3), 031028 July (2018).

- [151] Watanabe, K., Kawamura, H., Nakano, H., and Sakai, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **83**(3), 034714 March (2014).
- [152] Boulanger, M.-E., Laliberté, F., Dion, M., Badoux, S., Doiron-Leyraud, N., Phelan, W. A., Koohpayeh, S. M., Fuhrman, W. T., Chamorro, J. R., McQueen, T. M., Wang, X. F., Nakajima, Y., Metz, T., Paglione, J., and Taillefer, L. *Physical Review B* **97**(24), 245141 June (2018).
- [153] Jeong, M., Bert, F., Mendels, P., Duc, F., Trombe, J. C., de Vries, M. A., and Harrison, A. *Physical Review Letters* **107**(23), 237201 November (2011).
- [154] Doki, H., Akazawa, M., Lee, H.-Y., Han, J. H., Sugii, K., Shimozawa, M., Kawashima, N., Oda, M., Yoshida, H., and Yamashita, M. *Physical Review Letters* **121**(9), 097203 August (2018).
- [155] Asaba, T., Han, T.-H., Lawson, B. J., Yu, F., Tinsman, C., Xiang, Z., Li, G., Lee, Y. S., and Li, L. *Physical Review B* **90**(6), 064417 August (2014).
- [156] Li, S. Y. and Taillefer, L. Données non publiées.
- [157] Ni, J., Pan, B., Song, B., Huang, Y., Zeng, J., Yu, Y., Cheng, E., Wang, L., Dai, D., Kato, R., and Li, S. *Physical Review Letters* **123**(24), 247204 December (2019).
- [158] Yamashita, M., Sato, Y., Tominaga, T., Kasahara, Y., Kasahara, S., Cui, H., Kato, R., Shibauchi, T., and Matsuda, Y. *Physical Review B* **101**(14), 140407 April (2020).
- [159] Belin, S., Behnia, K., and Deluzet, A. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **81**(21), 4 (1998).
- [160] Tanatar, M. A., Ishiguro, T., Tanaka, H., and Kobayashi, H. *Physical Review B* **66**(13), 134503 October (2002).
- [161] Hermele, M., Ran, Y., Lee, P. A., and Wen, X.-G. *Physical Review B* **77**(22), 224413 June (2008).
- [162] Hartstein, M., Toews, W. H., Hsu, Y.-T., Zeng, B., Chen, X., Hatnean, M. C., Zhang, Q. R., Nakamura, S., Padgett, A. S., Rodway-Gant, G., Berk, J., Kingston, M. K., Zhang, G. H., Chan, M. K., Yamashita, S., Sakakibara, T., Takano, Y., Park, J.-H., Balicas, L., Harrison, N., Shitsevalova, N., Balakrishnan, G., Lonzarich, G. G., Hill, R. W., Sutherland, M., and Sebastian, S. E. *Nature Physics* **14**(2), 166–172 February (2018). Number : 2 Publisher : Nature Publishing Group.
- [163] Sato, Y., Xiang, Z., Kasahara, Y., Taniguchi, T., Kasahara, S., Chen, L., Asaba, T., Tinsman, C., Murayama, H., Tanaka, O., Mizukami, Y., Shibauchi, T., Iga, F., Singleton, J., Li, L., and Matsuda, Y. *Nature Physics* **15**(9), 954–959 September (2019). Number : 9 Publisher : Nature Publishing Group.
- [164] Wu, W., McCollam, A., Swainson, I., Rourke, P. M. C., Rancourt, D. G., and Julian, S. R. *EPL (Europhysics Letters)* **85**(1), 17009 January (2009).
- [165] Plumb, K. W., Stock, C., Rodriguez-Rivera, J. A., Castellan, J.-P., Taylor, J. W., Lau, B., Wu, W., Julian, S. R., and Kim, Y.-J. *Physical Review B* **97**(18), 184431 May (2018). Publisher : American Physical Society.
- [166] Akrap, A., Dai, Y. M., Wu, W., Julian, S. R., and Homes, C. C. *Physical Review B* **89**(12), 125115 March (2014). Publisher : American Physical Society.
- [167] Georges, A., Medici, L. d., and Mravlje, J. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **4**(1), 137–178 (2013). _eprint : <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>.
- [168] Rau, J. G. and Kee, H.-Y. *Physical Review B* **84**(10), 104448 September (2011). Publisher : American Physical Society.

- [169] Wu, W. L., McCollam, A., Swainson, I. P., and Julian, S. R. *Solid State Phenomena* **170**, 276–281 April (2011).
- [170] Huddart, B. M., Birch, M. T., Pratt, F. L., Blundell, S. J., Porter, D. G., Clark, S. J., Wu, W., Julian, S. R., Hatton, P. D., and Lancaster, T. *Journal of Physics : Condensed Matter* **31**(28), 285803 April (2019). Publisher : IOP Publishing.
- [171] Jin, W. T., Meven, M., Deng, H., Su, Y., Wu, W., Julian, S. R., and Kim, Y.-J. *Physical Review B* **100**(17), 174421 November (2019). Publisher : American Physical Society.
- [172] Arzoumanian, C., De Goër, A., Salce, B., and Holtzberg, F. *Journal de Physique Lettres* **44**(1), 39–45 (1983).
- [173] Meschede, D., Steglich, F., Felsch, W., Maletta, H., and Zinn, W. *Physical Review Letters* **44**(2), 102–105 January (1980). Publisher : American Physical Society.